

**C-Dynamik in Böden unter forst-
und landwirtschaftlicher Nutzung – Untersuchungen
mittels Radiokohlenstoff (^{14}C -AMS)**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Alexander Dreves
Kiel, 2008

Referent:	Prof. Dr. Hans-Rudolf Bork
Koreferent:	Prof. Dr. Pieter Meiert Grootes
Tag der mündlichen Prüfung:	10.07.2008
Zum Druck genehmigt:	Kiel, 14.07.2008

Der Dekan

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iv
Zusammenfassung	vii
Summary	viii
Danksagung	ix
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Mechanismen der C-Stabilisierung in Böden	5
2.1 Selektiver Schutz vor Abbau infolge strukturemischer Eigenschaften	6
2.2 Räumliche Unzugänglichkeit	7
2.3 Interaktion mit Mineraloberflächen bzw. Metallionen	8
3 Grundlagen und Anwendungen der C-Massenspektrometrie in der bodenkundlichen Forschung	10
3.1 Der Einsatz von C-Isotopen für die Untersuchung der C-Dynamik in Böden	10
3.2 Natürliche ¹³ C-Markierung	10
3.3 Grundlagen der ¹⁴ C-Datierung	11
3.3.1 Annahmen bei der ¹⁴ C-Datierung	13
3.4 Anwendungen von ¹⁴ C-Messungen der organischen Bodensubstanz	15
3.5 Grundlagen der ¹⁴ C-Messung mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)	18
3.5.1 Das AMS-System des Leibniz-Labors in Kiel	19
3.5.2 Berechnung der ¹⁴ C-Werte	21
4 Material und Methoden	24
4.1 Untersuchungsgebiete und Probenahme	24
4.1.1 Rotthalmünster	25
4.1.2 Steinkreuz	30
4.1.3 Waldstein	32
4.1.4 Halle/Saale	35
4.1.5 Bad Lauchstädt	38
4.1.6 Probenvorbehandlung	39

4.2	Chemische Fraktionierungsmethoden	40
4.2.1	Sequentielle Extraktion	40
4.2.1.1	<i>Verfahren I</i>	40
4.2.1.2	<i>Verfahren II</i>	47
4.2.2	Säure-Lauge-Säure Extraktion	49
4.2.3	Partielle Degradation der organischen Substanz	50
4.2.4	Extraktion pedogener Oxide	52
4.3	Physikalische Fraktionierungsmethoden	53
4.3.1	Kombinierte Aggregat-/Dichtefraktionierung	53
4.3.2	Partikelgrößenfraktionierung	55
4.3.3	Fraktionierung der Kaltwasserextrakte	56
4.3.4	Isolierung von Fe-Mn-Konkretionen	57
4.4	Physikalische, chemische und biologische Kennwerte	57
4.4.1	pH-Wert	57
4.4.2	Metallgehalte	57
4.4.3	Mikrobielle Biomasse	58
4.4.4	Mikrobielle Aktivität	59
4.4.5	Elektrische Leitfähigkeit	59
4.5	Mikroskopische Aufnahmen	60
4.6	AMS ¹⁴ C-Messung	61
4.6.1	Verbrennung und Herstellung der Graphit-Targets	61
4.6.2	Durchführung der Messung und Angabe der ¹⁴ C-Ergebnisse	62
4.7	¹³ C-Messung	63
5	Ergebnisse und Diskussion	64
5.1	¹⁴ C-Gehalt in Böden und dessen kleinräumige Inhomogenität	64
5.2	Fraktionierung der OBS durch sequentielle Extraktionen – Methodische Überprüfung eines Verfahrens	68
5.2.1	Wasser-Extraktion	69
5.2.1.1	<i>Vergleich der Kaltwasser-Extrakte zweier Verfahren</i>	70
5.2.1.2	<i>Einfluss der Temperatur und des Extraktionsmittels</i>	77
5.2.1.3	<i>Einfluss der Extraktionsdauer</i>	82
5.2.1.4	<i>Anteil von kolloidalen Komponenten im Kaltwasser-Extrakt</i>	86

5.2.1.5	<i>Kaltwasser-Extrakt als Surrogat für DOM</i>	96
5.2.2	Vergleich der Pyrophosphat-Extrakte zweier Verfahren	98
5.2.3	Wiederfindung nach Modifikation des Extraktionsverfahrens	102
5.3	Vertikale Verteilung und Transport von organischem Kohlenstoff in Böden	105
5.3.1	Profile unter verschiedenen Humusformen	105
5.3.2	Profil unter ackerbaulicher und forstlicher Nutzung	111
5.3.3	Profile unter starker anthropogener Belastung mit fossilem C	118
5.4	Beitrag einzelner Stabilisierungsmechanismen zur C-Stabilisierung in Böden	123
5.4.1	C-Stabilisierung durch Interaktion mit der Mineraloberfläche	124
5.4.2	C-Dynamik in Partikelgrößenfraktionen	131
5.4.3	C-Dynamik von wasserstabilen Aggregaten	139
5.4.4	C-Stabilisierung in Fe-Mn-Konkretionen	145
6	Schlussfolgerungen und Ausblick	149
	Literatur	153
	Anhang	175

Abkürzungsverzeichnis

AD	<i>anno domini, nach Christus</i>
AEC	<i>adenylate energy charge</i> , Maß für den metabolischen Status von Zellen
Al _d	dithionitlösliches Aluminium
AMS	<i>accelerator mass spectroscopy</i> , Beschleuniger-Massenspektrometrie
BC	<i>before Christ</i> , vor Christus
β ⁻	Elektron
BP	<i>before present</i> , vor heute
C	Kohlenstoff
¹² C, ¹³ C, ¹⁴ C	Kohlenstoff-Isotope
C _{mic}	mikrobieller Kohlenstoff
CW1	1. kaltwasserextrahierte Fraktion, Sequentielles Extraktionsverfahren II
CW2	2. kaltwasserextrahierte Fraktion, Sequentielles Extraktionsverfahren II
CW3	3. kaltwasserextrahierte Fraktion, Sequentielles Extraktionsverfahren II
CW4	4. kaltwasserextrahierte Fraktion, Sequentielles Extraktionsverfahren II
CO ₂	Kohlendioxid
Cs	Cäsium
Da	Einheit Dalton, entspricht der atomaren Masseneinheit
DIC	<i>dissolved inorganic carbon</i> , gelöster anorganischer Kohlenstoff
Δ	Differenz
DOC	<i>dissolved organic carbon</i> , gelöster organischer Kohlenstoff
DOM	<i>dissolved organic matter</i> , gelöster organischer Kohlenstoff
Fe _d	dithionitlösliches Eisen
fPOM	<i>free particulate organic matter</i> , freie partikuläre organische Substanz
fS	Korngrößenklasse Feinsand
fU	Korngrößenklasse Feinschluff
g	Erdbeschleunigung
gS	Korngrößenklasse Grobsand
gU	Korngrößenklasse Grobschluff
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
HCl-Fraktion	HCl-lösliche Fraktion, Sequentielles Extraktionsverfahren II
HF	Flusssäure
HWE	Heißwasserextrakt, Sequentielles Extraktionsverfahren I

ICP-OES	plasmainduzierte optische Emissionsspektrometrie
IR-MS	Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie
K	Kalium
eV	Elektronen-Volt
KWF	kaltwasserextrahierte Fraktion, Sequentielles Extraktionsverfahren I
λ	Zerfallskonstante
Mineral _{<53}	Mineralfraktion des Bodens kleiner als 53 μm
Mineral _{>53}	Mineralfraktion des Bodens größer als 53 μm
mS	Korngrößenklasse Mittelsand
N	Stickstoff
n	Neutron
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Natriumpersulfat
NaOCl	Natriumhypochlorit
N_{mic}	mikrobiell gebundener Stickstoff
$\bar{\nu}$	Antineutrino
OBS	organische Bodensubstanz
oPOM	<i>occluded particulate organic matter</i> , eingeschlossene partikuläre organische Substanz
oPOM _{<1,6}	eingeschlossene partikuläre organische Substanz mit einer Dichte kleiner als 1,6 g cm^{-3}
oPOM _{1,6-2}	eingeschlossene partikuläre organische Substanz mit einer Dichte zwischen 1,6 und 2 g cm^{-3}
P	als Präfix für Peta, Angabe eines Wertes in Billiarden Einheiten, sonst Phosphor
p	Proton
PDB	Pee Dee-Formation
pMC	<i>percent modern carbon</i> , Prozent rezenter Kohlenstoff
POM	<i>particulate organic matter</i> , partikuläre organische Substanz
PY	Pyrophosphat-Extrakt, Sequentielles Extraktionsverfahren I
PY1	Säurelöslicher Teil des 1. Pyrophosphatextrakt, Sequentielles Extraktionsverfahren II
PY1N	Säureunlöslicher Teil des 1. Pyrophosphat-Extrakts, Sequentielles Extraktionsverfahren II
PY2	Säurelöslicher Teil des 2. Pyrophosphat-Extrakts, Sequentielles Extraktionsverfahren II

PY2N	Säureunlöslicher Teil des 2. Pyrophosphat-Extrakts, Sequentielles Extraktionsverfahren II
S	Korngrößenklasse Sand
σ	Standardabweichung
SLS	Säure-Lauge-Säure-Extraktion
U	Korngrößenklasse Schluff
u	Atomare Masseneinheit
T	Korngrößenklasse Ton
TDS	<i>total dissolved solids</i> , Gesamt-Salzgehalt
TOC	<i>total organic carbon</i> , Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz

Zusammenfassung

Böden, insbesondere Waldböden, speichern nach Schätzungen global etwa 2.300 Petagramm Kohlenstoff und damit fast 4- bzw. 3-mal so viel wie die Bio- bzw. Atmosphäre. Dementsprechend wird der organischen Bodensubstanz (OBS) eine Schlüsselrolle bei der terrestrischen Kohlenstoffspeicherung zugeordnet. Die Gesamtheit der OBS ist geprägt durch die ständige Zu- und Abfuhr – insbesondere durch die wässrige Phase – sowie durch den Abbau von Teilen dieser, sodass sie eine komplexe Mischung verschiedener Substanzen mit sehr unterschiedlichen biologischen Umsatzzeiten darstellt.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, das Verständnis der Mechanismen, welche die C-Dynamik in Böden – insbesondere in Waldböden – beeinflussen, zu verbessern. Dazu wurden Radiokohlenstoffmessungen an unterschiedlichen Bodenfraktionen mehrerer Bodenprofile durchgeführt.

Die Verweilzeit der OBS steigt im Allgemeinen mit zunehmender Tiefe an, unterscheidet sich aber deutlich in Böden unter verschiedener Landnutzung, wie die Analyse mehrerer Radiokohlenstoff-Tiefenprofile zeigt. Landnutzung, Ausbildung der Streuschicht, vertikale Substratwechsel sowie Bewirtschaftungsmaßnahmen beeinflussen die vertikale Radiokohlenstoffverteilung, welche daher als Ausdruck der unterschiedlichen Verlagerung und des mikrobiellen Abbaus von Teilen der OBS verstanden wird. Die für die Analyse des wässrigen Transport häufig eingesetzten, künstlich hergestellten Wasser-Extrakte werden dabei sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihrem OBS-Gehalt stark durch die Extraktionsbedingungen sowie die physikalische Behandlung der Bodenproben beeinflusst, wie dies systematische Radiokohlenstoff-Untersuchungen der Wasser-Extrakte eines Wald- und Ackerbodens zeigen. Unter bestimmten Extraktionsbedingungen können Wasser-Extrakte gleichwohl ein akzeptables Surrogat für die *in situ* gelöste OBS darstellen.

Neben dem Transport durch die mobile wässrige Phase ist die Speicherung der OBS durch die feste Phase für die C-Dynamik wichtig. Im Oberboden kommt dabei der Schluff- und Tonfraktion – wie bisher angenommen – eine bedeutende Rolle zu, wohingegen im Unterboden unabhängig von der Korngrößenzusammensetzung die älteste OBS sich in der Grobfraktion (Größe äquivalent der Bodenart Sand) befindet. Daneben führen speziell Verbindungen zwischen metallischen Partikeln und der OBS zu einer erhöhten Verweilzeit der OBS, wie dies Radiokohlenstoffuntersuchungen an Fe-Mn-Konkretionen der stauwasserbeeinflussten Unterböden und an kolloidalen Partikeln der Wasser-Extrakte zeigen. Im Gegensatz dazu führt der Einschluss sowohl in Makro- als auch in Mikroaggregate in den hier untersuchten Pflughorizonten nicht zu einer erhöhten Verweilzeit der OBS – entgegen der Annahme aufgrund der Ergebnisse früherer Studien.

Summary

Soils, especially forest soils, contain approximated 2,300 petagram carbon on the global scale which is nearly four times the amount of carbon stored in the biosphere and three times in the atmosphere. Accordingly, soil organic matter (SOM) is assumed to play a key role in terrestrial carbon sequestration. As organic carbon is continuously deposited in soils in the form of plant residue and lost in gaseous and dissolved form via mineralization and leaching, SOM is a complex mixture of different compounds with different biological turnover times from days to thousand years.

The objective of this study was to improve the understanding of the mechanisms which influence soil carbon dynamics in both agricultural and forest soils. For this purpose, radiocarbon analyses of diverse soil fractions from soils of several sites have been applied.

In general, the residence time of SOM increases with increasing depth although it varies with land use, as indicated by radiocarbon measurements of several soil profiles. Land use, type of organic layer, soil layering, as well as management practices control the leaching and microbial decomposition of SOM resulting in a different vertically radiocarbon distribution. Laboratory-made water extracts, which are often used to analyze water transport, vary strongly in their amount and composition of SOM due to the extraction conditions and the physical treatment of the soil sample used, as indicated by radiocarbon measurements of various water extracts of both an agricultural and a forest soil. Nevertheless, water extracts might be an acceptable surrogate for leached SOM *in situ* under certain extraction conditions.

Beside the transport by water, the storage of SOM by interaction with the solid phase is a crucial factor. In the topsoil, the silt and clay fraction contain the oldest SOM as described earlier, whereas, in the subsoil, the oldest SOM is associated with the coarse fraction (equivalent to the sand fraction in size) – independent of the particle size distribution of the soil. In addition, associations of metallic particles with SOM increase specifically the residence time of SOM as indicated by radiocarbon measurements of iron-manganese concretions of hydromorphic subsoils and colloidal particles of water extracts. By contrast, SOM occluded in both macro and micro aggregates of ploughed horizons investigated here show no prolonged residence time as expected by previous studies.

Danksagung

Diese Arbeit ist im Rahmen des von der DFG geförderten Schwerpunktprogramms 1090 „Böden als Quelle und Senke für CO₂“ entstanden. Herrn Prof. Pieter Meiert Grootes danke ich insbesondere für die Initiierung des Projektes selbst und die Möglichkeit, in dessen Rahmen zu promovieren. Des Weiteren danke ich Frau Prof. Dr. Ingrid Kögel-Knabner für die hervorragende Organisation des Schwerpunktprogramms. Bei Prof. Pieter Meiert Grootes und Dr. Nils Andersen bedanke ich mich für die sehr gute Betreuung meiner Arbeit: Piet für seine fordernde, aber viele Freiräume lassende Betreuung, Nils für die rege Unterstützung sowie seine vielen konstruktiven Ratschläge. Mein besonderer Dank gilt weiterhin Prof. Dr. Hans-Rudolf Bork für die intensive Diskussion pedogenetischer Fragen und die Übernahme des Hauptreferats.

Dr. Marie-Josée Nadeau danke ich für die fachlichen Diskussionen und die Hinweise für die Datenbanknutzung. Daneben danke ich meiner Vorgängerin, Dr. Janet Rethemeyer, für die Einführung in das Projekt. Für die guten Arbeitsbedingungen, die vielen hilfreichen Tipps und die praktische Einweisung und Unterstützung bei der Probenaufbereitung – ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre – bedanke ich mich herzlich bei den übrigen Mitgliedern des Leibniz-Labors für Altersbestimmung und Isotopenforschung: Monika Gumz, Andrea Hamann-Wilke, Peter Hasselberg, Harald Hermanns, Dr. Matthias Hüls, Annette Mintrop, Angelika Oriwall, Christian Oriwall, Christiane Otte-Hüls, Katrin Paap-Meiß, Anke Rieck, Claudia Schanze, Christin Szillus und Corinna Tschorn.

Meine Kollegen im Schwerpunktprogramm Prof. Dr. Heiner Flessa, Dr. Mirjam Helfrich, Dr. Karsten Kalbitz, Dr. Jens Habermann, Dr. Ruth Ellerbrock und Dr. Katrin Kuka danke ich für die großartige Zusammenarbeit sowie für die großzügige Überlassung von Daten.

Bei Herrn Dr. Thomas Poetsch bedanke ich mich herzlich für seine Hinweise zu den Konkretionen sowie für die Durchführung der Dünnschliff-Mikroskopie. Daneben schulde ich meinen Dank Prof. Dr. Siegfried Wolfram für die Möglichkeit zur Nutzung der Hochgeschwindigkeitszentrifuge, Dr. Carl-Dieter Garbe-Schönberg und seinem Team für die ICP-OES-Messungen sowie Prof. Dr. Katharina Neumann für ihre Hinweise zu den Phytolithen. Abschließend danke ich herzlich meiner Familie für ihre Unterstützung und ihr Verständnis.

1 Einleitung und Zielsetzung

Der globale Klimawandel sowie die damit verbundenen möglichen ökologischen und ökonomischen Folgen stellen eine der zentralen Herausforderungen unserer Zeit dar. Dabei wird die anthropogene Beeinflussung der „Treibhausgas“-Konzentrationen – insbesondere des Kohlenstoffdioxids (CO_2) – als wesentliche Ursache für die globale Erwärmung angesehen. Die CO_2 -Konzentration der Atmosphäre nahm durch die zunehmende Industrialisierung von 280 Teilen pro Million (ppm) in vorindustrieller Zeit (vor 1850) auf 379 ppm im Jahr 2005 zu (IPCC 2007). Dieser Anstieg konnte durch direkte Messungen der atmosphärischen CO_2 -Konzentration seit 1959 (vgl. Keeling 1993) sowie durch Messungen der in Eiskernen eingeschlossenen Luft (IPCC 2007) aufgezeigt werden. Die Hauptquelle für den Anstieg der atmosphärischen CO_2 -Konzentration von $3,2 \pm 0,1$ Peta g (10^{15} g; Pg) C pro Jahr stellt die Verbrennung fossiler Brennstoffe mit einer Emission von $7,2 \pm 0,3$ Pg C dar, gefolgt von den Emissionen durch Landnutzungsänderungen mit etwa 1,6 Pg C pro Jahr (IPCC 2007; Abb. 1.1). 90% der Emissionen durch die Landnutzungsänderungen gehen dabei auf die Entwaldung zurück (IPCC 2007, Houghton 2007).

Die Bilanz zwischen diesen Emissionen und der Aufnahme durch den Ozean ($1,7 \pm 0,5$ Pg C a^{-1}) sowie der terrestrischen Biosphäre ($2,6 \pm 1,7$ Pg C a^{-1}) weist ein jährliches Defizit von etwa 1,3 Pg C im globalen C-Budget auf. Verglichen mit den enormen Vorräten des terrestrischen und ozeanischen C-Reservoirs erscheint diese Menge als gering. Abhängig von der Art dieser zusätzlichen C-Senke und der Verweildauer des C in dieser könnte die Senke in Zukunft zu einer Quelle für CO_2 werden.

Schätzungen aufgrund von Landnutzungs- (Brown und Schroeder 1999) und atmosphärischen CO_2 - bzw. O_2 -Daten (Tans et al. 1990, Bender et al. 1996, Keeling et al. 1996, Battle et al. 2000) sowie aufgrund von Isotopen-Analysen der Luft (Ciais et al. 1995) und Ökosystem-Modell-Rechnungen (White et al. 2000, McGuire et al. 2001) deuten auf eine Aufnahme dieses „verschwindenden“ CO_2 durch die terrestrische Biosphäre der nördlichen Hemisphäre hin. Neuere Studien schreiben diese zusätzliche Aufnahme überwiegend den Waldökosystemen zu, wie die Literaturübersicht von Lal (2005) zeigt. Für Europa wird insgesamt eine C-Aufnahme der Wälder zwischen $0,03$ und $0,09$ Pg C a^{-1} angenommen (Liski et al. 2002, Lal 2005). Uneinigkeit herrscht aber darüber, ob der größte Teil des aufgenommenen C in der Biomasse

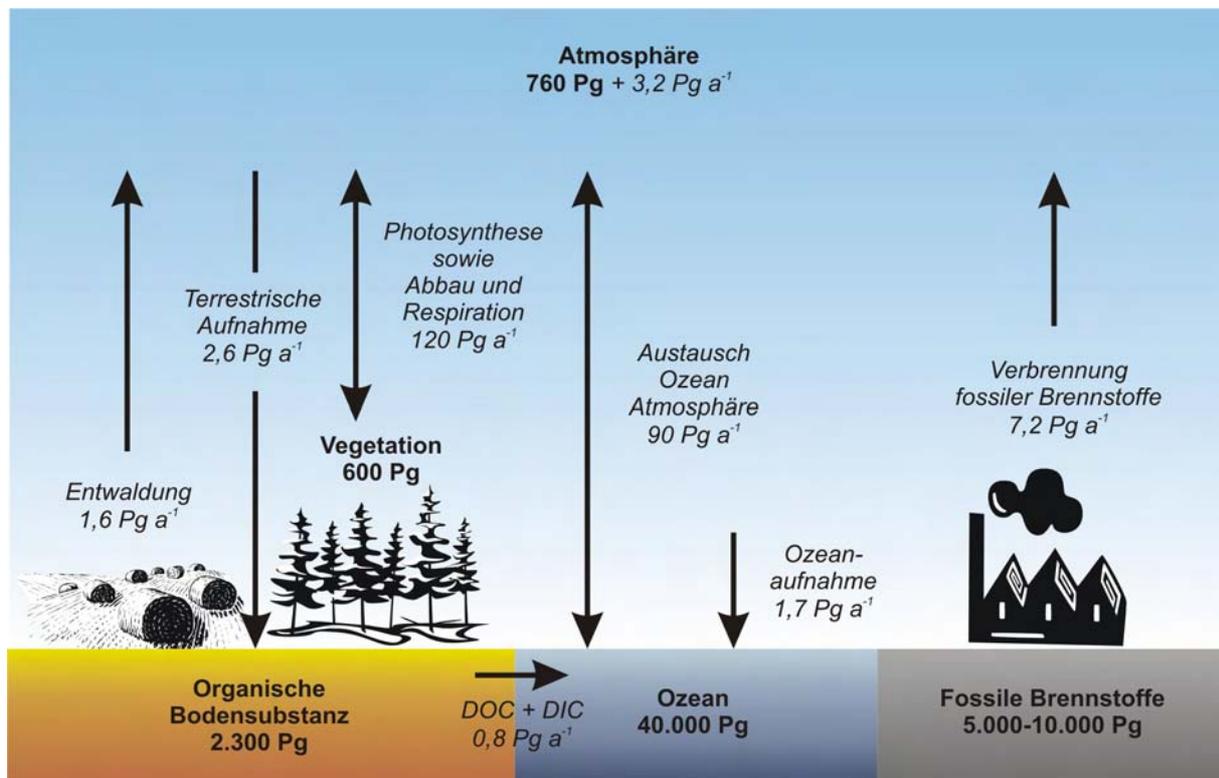


Abb. 1.1: Globale Kohlenstoff-Reservoirs (fett gedruckt) und wesentliche CO₂-Austauschraten zwischen diesen in Pg C pro Jahr (kursiv; Daten aus Jobbágy und Jackson 2000, Schlesinger und Andrews 2000, Schimel et al. 2001, IPCC 2007). Der Transport von gelöstem organischen C (DOC) und gelöstem anorganischen C (DIC) in den Ozean erfolgt über die Flusssysteme.

der Bäume oder im Boden gespeichert wird (vgl. Richter et al. 1999, Liski et al. 2002, Lal 2005). Schätzungen der C-Vorräte zeigen, dass in Böden global etwa 2.300 Pg C gespeichert werden, fast 4-mal mehr als in der Biosphäre und etwa 3-mal mehr als in der Atmosphäre (Abb. 1.1). Böden, welche große Mengen an C mit anderen Reservoirs auf einer Zeitskala zwischen wenigen Monaten und Tausenden von Jahren austauschen, sind somit der größte „aktive“ terrestrische C-Pool verglichen mit dem größeren, aber „passiven“ terrestrischen C-Reservoir der fossilen Lagerstätten (vgl. Post 1993, Houghton 2000). Dementsprechend wird der organischen Bodensubstanz (OBS) eine Schlüsselrolle bei der terrestrischen C-Speicherung zugeordnet.

Das Potenzial der Böden – insbesondere der Waldböden – zur Verringerung des atmosphärischen CO₂-Gehaltes hängt von dem langfristigen Schutz der organischen Substanz vor dem oxidativen und mikrobiellen Abbau ab (Swift 2001). Landnutzung (forst- gegenüber landwirtschaftlicher Bewirtschaftung) und die jeweilige Bewirtschaftungsweise beeinflussen dabei stark die Prozesse der C-Speicherung in Böden (Lal 2005, Lorenz und Lal 2005, Li et al.

2007). Insbesondere führt die Urbarmachung von Wäldern innerhalb von Dekaden zu einer Verringerung des C-Vorrates im Boden von 20 bis 50% und damit zu einer Abgabe von C an die Atmosphäre (Lal 2005). Daneben können Ackerböden durch Bodenbearbeitung, wie z. B. Pflügen, C verlieren (vgl. Six et al. 2002a, Rethemeyer 2004). Ferner gibt es in der Literatur gegensätzliche Ansichten darüber, ob es durch die vorhergesagte globale Erwärmung zu einem verstärkten Abbau der OBS und somit auch zu einem Verlust von OBS kommen wird (Trumbore et al. 1996, Reichstein et al. 2005, Jones et al. 2005). Böden könnten demnach in der Zukunft zu einer Quelle für CO₂ werden – unabhängig von den Emissionen durch Landnutzungsänderungen und Bewirtschaftungsweise.

Die Speicherung von C in Böden und der damit verbundene Ausschluss von den Austauschvorgängen zwischen Pedo-(Boden) und Atmosphäre wird durch eine Reihe von Stabilisierungsprozessen der OBS erreicht. Stabilisierte OBS kann Zeiträume von einigen Jahrzehnten bis zu Jahrtausenden überdauern (Scharpenseel und Becker-Heidmann 1992, Jenkinson et al. 1992, v. Lützow et al. 2007). Physikalische Interaktionen zwischen der Mineralphase und der OBS, wie z. B. Aggregatbildung, sowie chemische Faktoren, wie z. B. strukturchemische Eigenschaften oder Substratlimitierung, werden dabei als Stabilisierungsmechanismen angenommen (v. Lützow et al. 2006). Diese Mechanismen sowie die Relevanz einzelner Mechanismen werden allerdings nach wie vor nicht völlig verstanden.

Die Intention dieser Arbeit ist es daher, zu einer Verbesserung des Verständnisses der Mechanismen, welche die C-Dynamik in Böden beeinflussen, beizutragen – insbesondere von Waldböden, die als wichtiger C-Speicher angesehen werden. Zu diesem Zweck wurde der Bomben-¹⁴C-Peak der Atmosphäre – eine Folge der oberirdischen Atomwaffentests in den frühen 1960er Jahren – eingesetzt, um den Umsatz von organischem C in Böden zu verfolgen (O'Brien 1984, Harkness et al. 1991, Harrison 1996). Die Bestimmung des ¹⁴C-Gehaltes erfolgte dabei mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS), welche den Vorteil bietet, auch Fraktionen mit nur sehr geringer C-Menge (< 1 mg) analysieren zu können. Die vorliegende Arbeit ist Teil des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft initiierten Schwerpunktprogramms 1090 „Böden als Quelle und Senke für CO₂ – Mechanismen und Regulation der Stabilisierung organischer Substanz in Böden“. Das Programm bietet den Vorteil, unterschiedliche fachliche Ansätze aufgrund des einheitlichen Forschungsgegenstandes synergetisch zu verbinden.

Die Untersuchungen zur C-Dynamik in Böden unter forst- und landwirtschaftlicher Nutzung wurden in Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen des Schwerpunktprogramms durchgeführt.

Die Ziele in dieser Arbeit sind:

- die Abschätzung der räumlichen Heterogenität der OBS (Kapitel 5.1),
- die Eignung sowie Reproduzier- und Vergleichbarkeit des eingesetzten Fraktionierungsverfahrens zu analysieren (Kapitel 5.2),
- den Einfluss der aktuellen und historischen Landnutzungsform, der Melioration sowie der atmosphärischen Deposition auf den C-Haushalt zu untersuchen (Kapitel 5.3) und
- die Bedeutung einzelner Stabilisierungsmechanismen für die C-Speicherung zu bestimmen (Kapitel 5.4).

2 Mechanismen der C-Stabilisierung in Böden

Der C-Kreislauf in Böden ist geprägt durch die Zufuhr abgestorbener pflanzlicher und tierischer Stoffe, deren Umwandlung und die selektive Mineralisierung dieser (Scheffer/Schachtschabel 1998). Einige Umwandlungsprozesse führen dabei zu einer Abnahme des Potenzials der OBS, veratmet zu werden. Dies wird als Stabilisierung der OBS definiert. Darüber hinaus führen weitere Prozesse oder Mechanismen zu einer Stabilisierung und damit zu einer längeren Verweilzeit der OBS. Generell werden hierfür drei Faktoren für die Stabilisierung der OBS verantwortlich gemacht:

- Rekalzitranz, d. h. die selektive Anreicherung infolge struktur-chemischer Eigenschaften (siehe Kapitel 2.1),
- räumliche Unzugänglichkeit der OBS gegenüber Mikroorganismen und Sauerstoff (siehe Kapitel 2.2)
- oder intermolekulare Reaktionen zwischen der organischen und der anorganischen (Mineraloberflächen und Metallionen) Bodensubstanz (Sollins et al. 1996, v. Lützow et al. 2006; siehe Kapitel 2.3).

Für die Identifizierung von OBS-Pools mit unterschiedlicher biologischer Stabilität und einem definierten Stabilisierungsmechanismus wurden zahlreiche physikalische und chemische Fraktionierungsmethoden entwickelt (v. Lützow et al. 2006, 2007). Die klassische Fraktionierung der OBS in Huminsäuren, Fulvosäuren und Humin führt zu chemisch stark veränderten OBS-Pools (MacCarthy 2001, Brinkmann et al. 2003). Des Weiteren zeigen die Fulvo- und Huminsäuren kaum Unterschiede hinsichtlich ihrer Umsatzzeit (Balesdent 1996). Dementsprechend wurden weitere physikalische (z. B. Partikelgrößen-, Dichte- oder Aggregatfraktionierung) und chemische Fraktionierungsmethoden (z. B. partielle Oxidation der OBS) für die Untersuchung der Stabilisierungsmechanismen vorgeschlagen, wie v. Lützow et al. (2007) in ihrer Literaturübersicht zeigten.

2.1 Selektiver Schutz vor Abbau infolge strukturchemischer Eigenschaften

Pflanzenrückstände bestehen aus einer komplexen Mischung unterschiedlicher organischer Komponenten. Die Hauptkomponenten stellen Polysaccharide (Stärke, Cellulose, Hemicellulose und Pektin) und Lignin dar, daneben kommen auch Proteine, Polyphenole (z. B. Tannin), Chlorophyll, Cutin, Suberin, Fette und Wachse vor. Einige dieser Komponenten werden als weniger biologisch abbaubar angesehen, dies infolge ihrer struktur-chemischen Eigenschaften (v. Lützow et al. 2006). Darüber hinaus wird eine weitergehende Beeinflussung des gesamten mikrobiellen Abbaus durch einige der pflanzlichen Inhaltsstoffe, wie z. B. die Hemmung des mikrobiellen Abbaus durch Tannin, diskutiert (vgl. Ganjegunte et al. 2006). Unter Laborbedingungen werden einfache Monomere wie Glucose oder Aminosäuren schnell abgebaut und selbst Polymere wie Polysaccharide oder Proteine werden innerhalb von Wochen mikrobiell umgesetzt. Organische Makromoleküle sind leicht abbaubar, wenn diese hydrolytisch aufspaltbare Bindungen aufweisen, die durch die ubiquitär vorkommende Gruppe von Enzymen, den Hydrolasen, katalytisch aufgebrochen werden können. Aber auch Substanzen ohne hydrolytisch spaltbare Bindungen wie Lignin – welches lange Zeit als Teil der langsam abbaubaren OBS angesehen wurde – werden innerhalb weniger Jahre im Gelände abgebaut (vgl. Kögel-Knabner 2000, Kalbitz et al. 2006, Heim und Schmidt 2007).

Analog zu den Pflanzenrückständen wird auch für die durch Bodenmikroorganismen und Bodenfauna synthetisierten Substanzen sowie verkohlte Materialien ein verminderter biologischer Abbau als Folge ihrer struktur-chemischen Eigenschaften diskutiert. Die meisten mikrobiellen und tierischen Produkte stellen polysaccharid- oder proteinähnliche Makromoleküle dar, welche hydrolysierbar sind und damit ähnlich schnell abgebaut werden sollten wie ihre pflanzenbürtigen Pendanten (v. Lützow et al. 2006). In Gegenwart von einem energiereichen Co-Metabolit werden die aufgrund ihrer aromatischen Struktur als sehr langlebig angesehenen verkohlten Materialien gleichwohl verstärkt abgebaut, was Hamer et al. (2004) in Laborversuchen zeigten.

In der klassischen Theorie der Humifizierung wird die Bildung von enzymatisch nicht abbaubaren Substanzen durch spontane extrazelluläre Polymerisationsprozesse und damit die Stabilisierung der OBS angenommen (vgl. Stevenson 1994). Allerdings stellen sowohl evolutionsbiologische Überlegungen (Ekschmitt et al. 2005) als auch der durch ¹⁴C-Messungen

nachgewiesene mikrobielle Abbau von sogar fossilem C (Rethemeyer et al. 2005) die Nicht-Abbaubarkeit von bestimmten Substanzen durch die mikrobielle Gemeinschaft in Frage. Darüber hinaus ist es ebenso fraglich, ob im Boden spontane Polymerisationsprozesse im großen Ausmaß stattfinden (v. Lützow et al. 2006).

Insgesamt zeigt sich, die selektive Anreicherung infolge struktur-chemischer Eigenschaften ist relevant zu Beginn des Abbauprozesses der Pflanzenstreu, während in späteren Abbaustufen andere Stabilisierungsmechanismen vorherrschend sind.

2.2 Räumliche Unzugänglichkeit

Der Boden bildet aufgrund der dreidimensionalen Anordnung der Mineralphase unterschiedliche Poren aus, sodass der Austausch von Enzymen, OBS, Wasser, Sauerstoff und Mikroorganismen eingeschränkt ist. Dementsprechend ist die Position der OBS innerhalb des Bodenprofils entscheidend für die Erreichbarkeit durch die Mikroorganismen (Christensen 2001, v. Lützow et al. 2006). So wird von einigen Autoren (z. B. Zsolnay 2003) die Verlagerung von gelöster OBS in den Unterboden als Stabilisierungsmechanismus angesehen, da die Anzahl und Biomasse von Protozoen, Bakterien und Pilzen als auch ihre Respirationsrate bzw. Enzymaktivität mit der Tiefe abnehmen (Ekelund et al. 2001, Agnelli et al. 2004, Luis et al. 2005). Darüber hinaus sind nicht alle Poren – aufgrund ihrer Größe – für Mikroorganismen und ihre Enzyme zugänglich (Chenu und Stotzky 2002). Zudem ist in kleineren Poren die Sauerstoffversorgung infolge der verminderten Diffusion eingeschränkt, sodass der aerobe Abbau, insbesondere durch Pilzhyphen, reduziert wird. Daher ist in kleineren Poren (< 4 µm) der Abbau der OBS wesentlich geringer als in größeren Poren (Strong et al. 2004). Bei der Bildung von Aggregaten kommt es gleichfalls zu der Bildung von kleinen und nicht verbundenen Poren (Oades 1993, Schjønning et al. 1999). Dementsprechend ist ein verringerter Abbau – und damit eine Stabilisierung – der in Aggregaten eingeschlossenen OBS anzunehmen. Allerdings ist die stabilisierende Wirkung der Aggregation an die Lebensdauer der Aggregate gebunden (v. Lützow et al. 2006).

Die Bildung von Aggregaten wird durch eine Reihe von Faktoren wie z. B. dem Gehalt an Ton und pedogenen Oxiden (Lynch und Bragg 1985) sowie durch das Edaphon (die Gesamtheit der im Boden lebenden Organismen) beeinflusst (Bossuyt et al. 2001). Insbesondere Regenwürmer

beeinflussen die Bildung von größeren Aggregaten ($> 2000 \mu\text{m}$) positiv (Bossuyt et al. 2005). Nach dem Aggregat-Hierarchie-Konzept von Tisdall und Oades (1982) sind größere Aggregate dabei aus kleineren aufgebaut. Eine Folgerung aus diesem Konzept ist das Porenausschlussprinzip, demgemäß kleinere Aggregate kleinere Poren besitzen (Dexter 1988, Park und Smucker 2005). Folglich müsste die Aggregatgröße in Beziehung zu den mikrobiellen Abbaubedingungen stehen. In der Literatur herrscht aber Uneinigkeit darüber, ob die Aggregatgröße mit der Stabilität der eingeschlossenen OBS bzw. mit den mikrobiellen Abbaubedingungen verknüpft ist (vgl. Puget et al. 2000, Rethemeyer 2004, John et al. 2005, Fansler et al. 2005).

Neben der Unzugänglichkeit infolge der Porengröße und -kontinuität wird die Unzugänglichkeit durch den Einbau der OBS in aufweitbare Schichtsilikate und durch die reduzierte Benetzbarkeit (Hydrophobizität) von Teilen der Bodenmatrix als Stabilisierungsmechanismus diskutiert (v. Lützow et al. 2006). Eusterhues et al. (2003) fanden jedoch keine Hinweise auf den Einbau von OBS in aufweitbare Schichtsilikate unter Feldbedingungen. Daneben unterliegen die hydrophoben Eigenschaften der Bodenmatrix im Feld einer ausgeprägten saisonalen Variabilität: von leicht benetzbar im Herbst bis zu sehr schwer benetzbar im Sommer (Buczko et al. 2006). Demnach scheinen die beiden letztgenannten Prozesse kaum an der Stabilisierung der OBS beteiligt zu sein, während die Porengröße und -kontinuität einen wichtigen Faktor bei der Stabilisierung der OBS darstellen.

2.3 Interaktion mit Mineraloberflächen bzw. Metallionen

Die Bindung der OBS an die Mineralphase wird als ein wichtiger Stabilisierungsprozess angesehen, da einerseits die OBS in der Ton- bzw. Schlufffraktion eine höhere Verweilzeit als die des Gesamtboden aufweist (vgl. z. B. Scharpenseel et al. 1986, Balesdent et al. 1987, Quideau et al. 2000) und andererseits insgesamt ein großer Teil der OBS mit der Mineralphase assoziiert ist (Golchin et al. 1994a, John et al. 2005). Ein genaues mechanistisches Verständnis, warum es zu einer Stabilisierung der OBS durch die Bindung an die Mineralphase kommt, fehlt bisher allerdings. Chenu und Stotzky (2002) nehmen jedoch an, dass Mikroorganismen die OBS nicht in ihre Zellen transportieren und damit nutzen können, solange diese mit der Mineralphase bzw. mit Metallionen assoziiert ist.

Die Bindung der OBS an die Mineraloberfläche kann über verschiedene Mechanismen erfolgen, zum Beispiel Ligandenaustausch, durch polyvalente Kationen bedingte elektrostatische Brücken, Van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrücken (v. Lützow et al. 2006). Die auf verschiedene Arten gebundene OBS ist dabei nach Laboruntersuchungen unterschiedlich stabil gegenüber dem mikrobiellen Abbau (Mikutta et al. 2007). Da die Bindungsmechanismen bei einzelnen Mineralen in unterschiedlichem Maße auftreten, wird ein starker Einfluss der Mineralogie auf die C-Stabilisierung angenommen (vgl. Torn et al. 1997, Wattel-Koekkoek und Buurman 2004, Sollins et al. 2006, v. Lützow et al. 2006). Neben der Mineralart beeinflussen in Laborversuchen auch die chemischen Eigenschaften der Bodenlösung den auftretenden Bindungsmechanismus (Mikutta et al. 2007). Des Weiteren weisen Laborexperimente daraufhin, dass sich durch die Alterung von Mineral-OBS-Assoziationen die Bindungsform aufgrund der Ausbildung zusätzlicher Bindungen verändert und damit die OBS stärker gegen den Abbau stabilisiert ist (Kaiser et al. 2007). Dies suggeriert, dass neben der Bindung an die Mineralphase ebenso andere Umweltbedingungen für eine langfristige C-Speicherung notwendig sind.

Insgesamt führt die Bindung der OBS an die Mineralphase zu einer Stabilisierung der OBS. Die genauen Umstände, die zur Ausbildung der unterschiedlichen Bindungsformen zwischen OBS und Mineraloberfläche sowie zur Stabilisierung der OBS führen, sind bislang allerdings wenig bekannt.

3 Grundlagen und Anwendungen der C-Massenspektrometrie in der bodenkundlichen Forschung

3.1 Der Einsatz von C-Isotopen für die Untersuchung der C-Dynamik in Böden

Kohlenstoff kommt unter natürlichen Bedingungen in drei Isotopen vor, welche sich in der Anzahl der Neutronen und damit in der Masse unterscheiden. Das Isotop mit der höchsten Häufigkeit ist das stabile Isotop ^{12}C , mit einem Anteil von etwa 98,89 % des gesamten natürlichen Kohlenstoffs. Die Häufigkeit des zweiten stabilen Isotops ^{13}C beträgt 1,11 %, während die Häufigkeit des radioaktiven Isotops ^{14}C nur bei etwa $1,176 \cdot 10^{-12}$ Atomen je ^{12}C Atom liegt (Kárlén et al. 1968). Durch den Vergleich der Häufigkeitsverhältnisse der beiden stabilen Isotope als auch zwischen dem radioaktiven und einem stabilen Isotop ist es möglich, Produktion, Veränderungen und Abbau der OBS zu verfolgen, wie in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

Die relative Häufigkeit des ^{13}C oder ^{14}C -Isotops wird in Relation zum Isotop ^{12}C und als Abweichung zu einem Standard angegeben. Für ^{13}C die Abweichung als $\delta^{13}\text{C}$ in ‰ PDB gilt:

$$\delta^{13}\text{C} [\text{‰ PDB}] = \left[\left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{Probe}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{Standard}}} \right) - 1 \right] \cdot 1000 \quad (\text{Gleichung 3.1})$$

Als Referenzmaterial dient dabei die Karbonatschale der Molluske *Bellemnitella americana*, entnommen aus der kreidezeitlichen Pee-Dee-Formation (PDB) in South Carolina ($\delta^{13}\text{C} = 0 \text{ ‰}$). Da das ursprüngliche Material nicht mehr existiert, wurde es durch ein weiteres Carbonat (NBS-19) ersetzt, dies mit einem exakt bekannten $\delta^{13}\text{C}$ -Wert im Vergleich zu PDB. Dieses Carbonat wird zur Berechnung der Skalierung (Vienna-PDB) verwendet. In dieser Arbeit wird anstelle von Vienna-PDB vereinfachend nur der Begriff PDB benutzt.

3.2 Natürliche ^{13}C -Markierung

Die unterschiedliche CO_2 -Fixierung bei der Photosynthese von C_3 - und C_4 -Pflanzen (Calvin-Zyklus bzw. Hatch-Slack-Zyklus) führt zu einer unterschiedlichen Aufnahme von $^{13}\text{CO}_2$, sodass das Verhältnis der stabilen C-Isotope in den C_3 - von dem in den C_4 -Pflanzen abweicht (Boutton 1996). Diese isotopischen Unterschiede zwischen C_3 - und C_4 -Pflanzen, auch als natürliche ^{13}C -

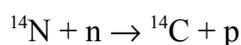
Markierung bezeichnet, ermöglichen es, die Umwandlung von organischer Substanz in Böden zu verfolgen (Balesdent und Mariotti 1996).

C_3 -Pflanzen, welche CO_2 zu 3-Phosphoglycerat (3 C-Atome) umbauen, weisen als organisches Material insgesamt einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -32‰ bis -22‰ PDB auf. Die C_4 -Pflanzen, welche dagegen Oxalacetat (4 C-Atome) produzieren, haben höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -17‰ und -9‰ PDB (Boutton 1991). Auf solchen Standorten, wo ein Wechsel zwischen C_3 - und C_4 -Pflanzen stattfand, gleicht sich der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der OBS allmählich dem der neuen Vegetation an. Damit kann die Herkunft, der Verbleib und die Umwandlung der OBS auf kürzeren Zeitskalen verfolgt werden (Balesdent et al. 1987, Huggins et al. 1998).

3.3 Grundlagen der ^{14}C -Datierung

Ende der vierziger Jahre des 20. Jahrhunderts konnte Libby (1948, 1953) die Existenz von ^{14}C und dessen Einsatzmöglichkeit für ein Datierungsverfahren nachweisen. Für diese Pionierarbeit wurde er 1960 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

^{14}C wird unter Freisetzung eines Protons (p) in der oberen Tropo- und unteren Stratosphäre kontinuierlich durch die Kernreaktion zwischen Atomkernen des Stickstoffs und den durch kosmische Strahlung erzeugten Neutronen (n) gebildet:



Der gebildete ^{14}C oxidiert schnell zu ^{14}CO , welches innerhalb von Monaten weiter zu $^{14}\text{CO}_2$ oxidiert und durch die globale Zirkulation der Atmosphäre in der gesamten Atmosphäre verteilt wird. Pflanzen nehmen den ^{14}C bei der Photosynthese durch die Assimilation von CO_2 auf und geben ihn über die Nahrungskette an heterotrophe Organismen weiter. Zahlreiche Austauschprozesse zwischen der Atmosphäre, der Biosphäre (durch die geringe biologische Halbwertszeit von C) und der Hydrosphäre führen zu einem dynamischen Gleichgewicht zwischen der Produktion und dem Zerfall von ^{14}C . Dabei unterscheiden sich die Austauschraten zwischen den einzelnen Reservoirs erheblich, in Abhängigkeit von ihrer C-Dynamik (Taylor 1987, siehe Kapitel 3.3.1).

Wenn ein Organismus stirbt und damit der C-Austausch zwischen Atmosphäre und Organismus nicht mehr stattfindet, beginnt der Gehalt an ^{14}C aufgrund des radioaktiven Zerfalls mit einer Halbwertszeit von 5730 ± 40 Jahren abzunehmen (Godwin 1962). Der ^{14}C zerfällt dabei unter Aussendung eines Elektrons (β^-) und eines Antineutrinos ($\bar{\nu}$):



Der zu einem bestimmten Zeitpunkt t verbleibende ^{14}C -Gehalt einer Probe ergibt sich nach der folgenden Zerfallsgleichung:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (\text{Gleichung 3.2})$$

mit

N : Anzahl der Atome zum Zeitpunkt t

N_0 : anfängliche Anzahl der Atome

λ : Zerfallskonstante für ^{14}C

Ist die Anzahl der anfänglichen Atome (N_0) bekannt, so lässt sich das Alter einer Probe berechnen nach:

$$t = -\frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left(\frac{N(t)}{N_0} \right) \quad (\text{Gleichung 3.3})$$

mit

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{t_{1/2}}{\ln(2)} \quad \text{als mittlere Lebensdauer, wobei } t_{1/2} \text{ die Halbwertszeit von } ^{14}\text{C} \text{ darstellt.}$$

Da die anfängliche Zahl der Atome nicht bekannt ist, wird für N_0 der Wert eines modernen Standards verwendet (siehe Kapitel 3.5.2).

Für die Berechnung des konventionellen ^{14}C -Alters wird gemäß internationaler Übereinkunft die von Libby bestimmte, aber ungenaue Halbwertszeit von 5568 Jahren anstatt des präziseren

Wertes von 5730 Jahren verwendet (Godwin 1962), um den Vergleich von ^{14}C -Altersangaben in der Literatur unabhängig von dem Erscheinungsjahr zu ermöglichen.

3.3.1 Annahmen bei der ^{14}C -Datierung

Die Bestimmung von absoluten oder Kalenderaltern durch die ^{14}C -Methode beruht auf den folgenden Annahmen:

1. Die Produktion von ^{14}C ist konstant (für einen Zeitraum von mehr als 10^5 Jahren).
2. Der Austausch zwischen den einzelnen Reservoirs (Atmo-, Bio- und Hydrosphäre) sowie die Durchmischung dieser ist schnell im Vergleich zu der Halbwertszeit des ^{14}C .
3. Das Isotopenverhältnis der Probe entspricht dem seiner Umwelt, bevor es zur Beendigung des Austausches kommt.
4. Nach dem Tod des Organismus oder der Sedimentation von Carbonaten kommt es zu keinem weiteren Austausch mit der Umwelt.
5. Der Zerfall von ^{14}C ist konstant und wird nicht durch chemische oder physikalische Randbedingungen beeinflusst.

Diese Annahmen sind nur zum Teil erfüllt. Insbesondere die erste Annahme ist deshalb nicht gegeben, da die ^{14}C -Konzentration der Atmosphäre starken zeitlichen Schwankungen unterliegt, ausgelöst durch die Veränderungen in der ^{14}C -Produktion (de Vries 1958). Die Veränderungen in der ^{14}C -Produktion gehen dabei auf Änderungen des Erdmagnetfeldes (Stuiver et al. 1991, Sternberg 1992), der Sonnenaktivität (Sonnenfleckenzyklus, Stuiver und Quay 1980) und der Intensität der kosmischen Strahlung zurück (Suess 1986, Stuiver et al. 1991, Kocharov et al. 1992). Darüber hinaus kam es seit 1870 durch die Verwendung fossiler Brennstoffe zu einer Verdünnung des ^{14}C -Anteils in der Atmosphäre als Folge der Freisetzung von $^{12}\text{CO}_2$ (Suess-Effekt, Suess 1955). Demgegenüber kam es durch die oberirdischen Atomwaffentests der späten 1950er und den frühen 1960er Jahren zu einer starken Freisetzung von ^{14}C in der Atmosphäre. Im August 1963 erreichte die atmosphärische ^{14}C -Konzentration auf der Nordhemisphäre ein Maximum, mit einem Wert (etwa 200 percent modern carbon, pMC, siehe Kapitel 3.5.2), der etwa doppelt so hoch war wie im Jahr 1950 (Nydal und Lövseth 1983, Levin und Kromer 1997). Dieser sogenannte Bomben-Effekt (siehe Abb. 3.1) überwiegt dabei die natürlichen Schwankungen und die Auswirkungen des Suess-Effektes. Durch den Stopp der oberirdischen Atomwaffentests und die Aufnahme von CO_2 durch den Ozean und die Atmosphäre kam es anschließend zu einem exponentiellen Rückgang des atmosphärischen ^{14}C -Gehaltes (Levin und

Kromer 2005, Naegler et al. 2006). Der Bomben- ^{14}C -Peak, welcher durch die Photosynthese auch die Vegetation und die OBS erfasste, kann somit als Tracer genutzt werden, den Auf-, Ab- und Umbau der OBS auf Zeitskalen von Dekaden zu verfolgen (Harkness et al. 1991, Trumbore 1996, Levin und Hesshaimer 2000, siehe Kapitel 3.4).

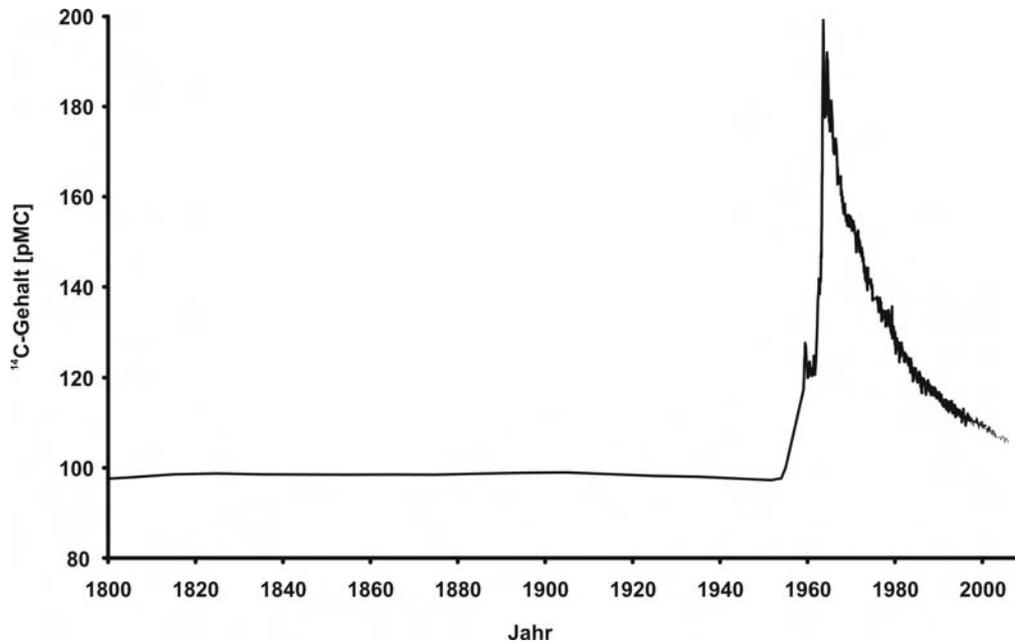


Abb. 3.1: ^{14}C -Gehalte des atmosphärischen CO_2 von 1800 bis 2005. Die Werte basieren auf Proxy-Daten von Baumringen (Stuiver und Becker 1993) und direkten Luftmessungen an den Stationen Vermunt (Österreich), Jungfrauoch (Schweiz) und Schauinsland (Deutschland; Levin et al. 1985; Levin und Kromer 1997, 2005; pers. Mitteilung Ingeborg Levin 2006, Universität Heidelberg)

Neben den Veränderungen in der natürlichen ^{14}C -Produktion und dem anthropogenen Einfluss (Verbrennung fossiler Brennstoffe, Bomben-Peak) wird die ^{14}C -Konzentration der Atmosphäre auch durch die wechselnden Austauschraten zwischen den einzelnen Reservoiren beeinflusst. So kam es beispielsweise während der letzten Vereisung (Weichselvereisung) zu einer Verdünnung der ^{14}C -Konzentration der nordhemisphärischen Atmosphäre durch die verstärkte Freisetzung von ^{14}C -abgereichertem CO_2 aus dem Ozean infolge von Veränderungen der ozeanischen Zirkulation, wie Untersuchungen von Sarnthein et al. (2007) an planktischen und benthischen Foraminiferen des Pazifiks und der Grönlandsee zeigten.

Des Weiteren ist die dritte Annahme nicht gänzlich erfüllt, da unterschiedliche organische Komponenten infolge der Isotopenfraktionierung auch leicht unterschiedliche ^{14}C -Anfangskonzentrationen beinhalten, z. B. durch die Diskriminierung von schweren Isotopen während

der Photosynthese. Dieser Effekt kann aber über das Verhältnis der ebenfalls der Fraktionierung unterliegenden stabilen Isotope $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ korrigiert werden (siehe Kapitel 3.5.2).

3.4 Anwendungen von ^{14}C -Messungen der organischen Bodensubstanz

Seit Beginn der ^{14}C -Messungen wurden diese angewendet, um die OBS zu untersuchen. Am Anfang stand dabei die Bestimmung des Alters (der Zeitpunkt der Entstehung) von Böden im Vordergrund (z. B. Scharpenseel 1968, Campbell et al. 1967, Gerasimov 1974). Böden stellen aber offene Systeme dar, die ständig organische Substanz in Form von pflanzlichen Rückständen erhalten und diese über die Mineralisierung und die Auswaschung wieder verlieren. Dementsprechend besteht die OBS aus einer heterogenen Mischung von unterschiedlichen organischen Verbindungen, welche zudem unterschiedlich stark akkumuliert und abgebaut werden. Dies drückt sich durch die große Spanne von ^{14}C -Altern der OBS aus, von rezent bis zu mehr als 20.000 Jahren (Scharpenseel und Becker-Heidmann 1992, Trumbore et al. 1996). Die ^{14}C -Alter der OBS repräsentieren somit nicht das Alter ihrer Entstehung (vgl. Annahme 3 in Kapitel 3.3.1), sondern geben das scheinbare mittlere Alter, also den Mittelwert der unterschiedlichen OBS-Verbindungen, wieder (Wang et al. 1996). Demzufolge wurden verschiedene physikalische und chemische Fraktionierungsverfahren entwickelt, um die OBS in labile und stabilisierte Fraktionen aufgrund ihrer unterschiedlichen biologischen Stabilität, also ihrer Umsatzrate, zu unterteilen (vgl. z. B. Scharpenseel 1972, 1977; Huang et al. 1996, Sparling et al. 1998). Eine durch die Fraktionierung gewonnene stabilisierte OBS-Fraktion mit einer Umsatzrate im Bereich von mehreren tausend Jahren ist dabei am geringsten durch rezenten C beeinflusst und wurde deshalb als Indikator für das Bodenalter eingesetzt (vgl. z. B. Scharpenseel et al. 1972, 1977; Leavitt et al. 1996, Pessanda et al. 2001). Grundsätzlich ist aber eine Bestimmung des absoluten Alters von Böden nicht möglich, da die notwendige Annahme eines geschlossenen Systems (vgl. Annahme 4, Kapitel 3.3.1) für Böden nicht gegeben ist.

Die Nutzung der ^{14}C -Methode hat sich dabei als hilfreich erwiesen, die Herkunft, Umwandlung und Stabilisierung der OBS aufzuzeigen. Dies setzt allerdings voraus, dass die isolierten OBS-Fractionen Informationen über die Herkunft der OBS liefern oder mit Umsetzungsprozessen in Verbindung gebracht werden können (vgl. Jenkinson und Rayner 1977, Trumbore und Zheng 1996, Billings 2006). So untersuchten Scharpenseel et al. (1986) z. B. den Effekt der Bioturbation anhand der Bestimmung von ^{14}C -Tiefenprofilen des Gesamtbodens. Trumbore et al. (1989, 1990) nutzten den ^{14}C -Gehalt verschiedener physikalisch und chemisch definierter C-Pools, um die C-Quellen in unterschiedlichen Tiefen und damit Transportprozesse zu

identifizieren. Darüber hinaus kann durch die Bestimmung des ^{14}C -Gehaltes die angenommene biologische Stabilität von unterschiedlich isolierten OBS-Fractionen verifiziert werden (z. B. Anderson und Paul 1984, Trumbore et al. 1989, Huang et al. 1999).

Ferner wurde auf Basis des ^{14}C -Gehaltes die mittlere Umsatzrate der OBS im Gesamtboden oder in isolierten Fraktionen berechnet. Dies ist prinzipiell auf unterschiedlichen Zeitskalen möglich:

- Von wenigen Tagen bis zu fünf Jahren durch das Einbringen von künstlich ^{14}C -angereicherter Substanzen als Tracer (vgl. Harkness et al. 1991, Bhupinderpal-Singh et al. 2005),
- von einigen Jahren bis hin zu Jahrzehnten durch die Nutzung von in den Boden eingebrachtem Bomben- ^{14}C als Tracer bei Kenntnis der regionalen atmosphärischen ^{14}C -Gehalte und unter Annahme des OBS-Eintrags und
- für Zeiträume von mehr als 100 Jahren durch den natürlichen Zerfall von ^{14}C (vgl. Harkness et al. 1991).

In vielen Studien wurde das ermittelte ^{14}C -Alter des Bodens (vgl. Gleichung 3.5, Kapitel 3.5.2) mit der mittleren Verweilzeit gleichgesetzt, dies unter der Annahme, die OBS befinde sich in einem stationären Gleichgewicht, d. h. der Ein- und Austrag haben denselben Wert (z. B. Trumbore und Druffel 1995, Quideau et al. 2000). Ein Gleichgewichts-Zustand der OBS ist in mitteleuropäischen Böden aber nicht festzustellen: selbst in sehr alten Waldböden, d. h. in Böden ohne durch eine Landnutzung induzierte Änderung des C-Vorrats, kommt es weiterhin zu einer Zunahme des organischen C-Vorrats (Wutzler und Reichstein 2007). Zudem wird ein homogener OBS-Pool mit einer einheitlichen Abbaurate vorausgesetzt. Dementsprechend kann die mittlere Verweilzeit die wirkliche C-Umsatzrate stark unterschätzen (Trumbore und Druffel 1995).

Die Bestimmung des Bomben- ^{14}C -Gehaltes stellt, ähnlich wie die natürliche ^{13}C -Markierung, eine etablierte Technik dar, die Umsatzrate der OBS im Bereich von Jahren bis Dekaden zu berechnen, da Bomben- ^{14}C über die Pflanzenrückstände dem Boden fortlaufend zugeführt wird (Trumbore et al. 1996). Um den Bomben- ^{14}C -Beitrag allerdings bestimmen zu können, muss der ^{14}C -Gehalt der OBS – korrigiert um den Alterungseffekt – vor der Freisetzung von Bomben- ^{14}C bekannt sein. Dieser ^{14}C -Gehalt kann anhand von vor 1954 entnommener Bodenproben bestimmt werden. Die Verfügbarkeit dieser Archivproben ist aber nur selten gegeben (vgl. Torn et al. 2002, Baisden und Parfitt 2007).

Die Bestimmung von Bomben- ^{14}C wurde in zahlreichen Untersuchungen des Gesamtbodens angewandt, um das Eindringen von rezentem organischen C in den Boden zu verfolgen (z. B. O'Brien und Stout 1978; O'Brien 1984, 1986; Harkness et al. 1986, 1991; Harrison 1996, 1998; Rumpel et al. 2003). Dabei wurde nur eine geringe Eindringtiefe des rezenten C ermittelt, insbesondere in Waldböden, in denen eine stärkere Verlagerung angenommen wurde. Aufgrund der Heterogenität des Bodens sind aber bei Messungen des Gesamtbodens signifikante Änderungen von Teilen der OBS nicht unbedingt nachzuweisen. Andere Studien nutzten (z. B. Goh et al. 1984, Trumbore 1993, Paul et al. 1997, Römkens et al. 1998, Rethemeyer 2004) dagegen die Möglichkeit der geringeren Probemenge der AMS-Technik, um die Bomben- ^{14}C -Konzentration auch von OBS-Fraktionen zu untersuchen, die nur einen sehr geringen Anteil der gesamten OBS ausmachen – bis hin zu komponentenspezifischen Fraktionen. Die Ergebnisse zeigen insbesondere, einzelne Teile der heterogenen OBS sowohl in Unterböden der mittleren Breiten als auch der Tropen sind gleichfalls stark durch Bomben- ^{14}C beeinflusst.

Unter der Annahme, dass der labile Pool aufgrund seiner schnellen Umsatzrate stark durch Bomben- ^{14}C beeinflusst wird, ist eine Zuweisung der isolierten OBS-Fraktionen zu dem labilen oder dem stabilisierten Pool möglich. Der labile Pool wird mit einer Umsatzrate von wenigen Jahren definiert und umfasst im Mittel etwa 50% der eingebrachten OBS. Demgegenüber wird der stabile Pool mit einer Umsatzrate von mehr als 100 Jahren definiert und stellt weniger als 10% der OBS dar. Die übrige OBS bildet den intermediären Pool (v. Lützow et al. 2006). Aufgrund seiner geringen Umsatzzeit wird für den labilen Pool auch eine schnelle Beeinflussung der Poolgröße durch die sich verändernden Umweltbedingungen angenommen. Der labile Pool könnte somit ein frühzeitiger Indikator für Änderungen der gesamten OBS sein (vgl. Gregorich und Ellert 1993, Wang et al. 1999, Kalbitz et al. 2000).

3.5 Grundlagen der ^{14}C -Messung mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)

Tandem-Beschleuniger ermöglichen es seit Ende der 1970er Jahre, den ^{14}C -Gehalt auch massenspektrometrisch zu messen (Nelson et al. 1977, Bennet et al. 1977). Der große Vorteil der AMS liegt dabei in der etwa 10.000-fach höheren Empfindlichkeit gegenüber konventionellen Zählmethoden. Dies wird erreicht durch die direkte Messung aller ^{14}C -Atome anstatt nur derjenigen, die zerfallen, wie es bei den konventionellen Zählmethoden wie Flüssigkeits-Szintillations- oder Proportional-Gas-Zähler geschieht. Die konventionellen Methoden erfassen dabei die beim Zerfall von ^{14}C frei werdenden Elektronen. Durch die höhere Empfindlichkeit der AMS ist es möglich, die benötigte Probenmenge von 1 g bei den konventionellen Methoden auf weniger als 1 mg zu senken. Zudem kann die Messung innerhalb von Stunden anstelle von Tagen durchgeführt werden.

Generell ist durch die ^{14}C -Datierung eine Altersbestimmung bis zu 50.000 Jahren möglich, wobei durch Thermodiffusion (Entmischung von unterschiedlich schweren Molekülen infolge eines Temperaturgefälles) der Altersbereich auf bis zu 75.000 Jahre bei der konventionellen β -Zerfall-Zählmethode erweitert werden kann (Grootes 1978). Bei der Messung mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) ist unter bestimmten Voraussetzungen sogar eine Erweiterung auf 60.000 Jahre möglich, wie Völker et al. (2000) bei der Datierung von planktischen Foraminiferen aus einem Tiefseekern der Grönlandsee zeigten.

Die AMS-Technik stellt eine Erweiterung der konventionellen Massenspektrometrie (IR-MS) dar, welche die einzelnen ionisierten C-Isotope in einem Magnetfeld aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse trennt und dann quantifiziert. Die messbare Isotopenhäufigkeit ist bei IR-MS auf eine untere Grenze des C-Isotopen-Verhältnisses von etwa $1:10^{-9}$ limitiert, dies aufgrund des Auftretens von Isotopen anderer Elemente und Molekülfragmente mit gleicher Masse (Kernisobaren). Somit ist eine Messung von ^{14}C mit IR-MS nicht möglich. Für die Messung seltener Isotope mit einer relativen Häufigkeit von 10^{-9} bis 10^{-16} ist daher die Eliminierung von unerwünschten Kernisobaren notwendig. Im Falle von ^{14}C handelt es sich dabei überwiegend um die Molekülfragmente ^{13}CH bzw. $^{12}\text{CH}_2$ sowie um das Stickstoff-Isotop ^{14}N . Durch die Erzeugung von negativen Ionen in der Ionenquelle (siehe Kapitel 3.5.1) fehlt das Isotop ^{14}N , da ^{14}N kein stabiles negatives Ion bildet. Ferner werden bei der Verwendung eines mit einem Stripper (siehe Kapitel 3.5.1) ausgestatteten Tandem-Beschleuniger die negativen Ionen zu positiven umgeladen, was zu einem Aufbrechen der als Molekül vorliegenden Kernisobaren führt (Vogel

und Nelson 1995, Tuniz et al. 1998). Wie bei der IR-MS werden die Isotopenverhältnisse bei der Beschleuniger-Massenspektrometrie relativ zu einem internationalen Standard (Ox II) und einer Blindprobe gemessen.

3.5.1 Das AMS-System des Leibniz-Labors in Kiel

Die ^{14}C -Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem 3 Mega-Volt Tandetrion 4130 AMS-System der Firma High Voltage Engineering (HVEE) im Leibniz-Labor der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel durchgeführt. Abb. 3.2 zeigt den schematischen Aufbau dieser Anlage. Eine detaillierte Beschreibung des Systems findet sich bei Nadeau et al. (1997).

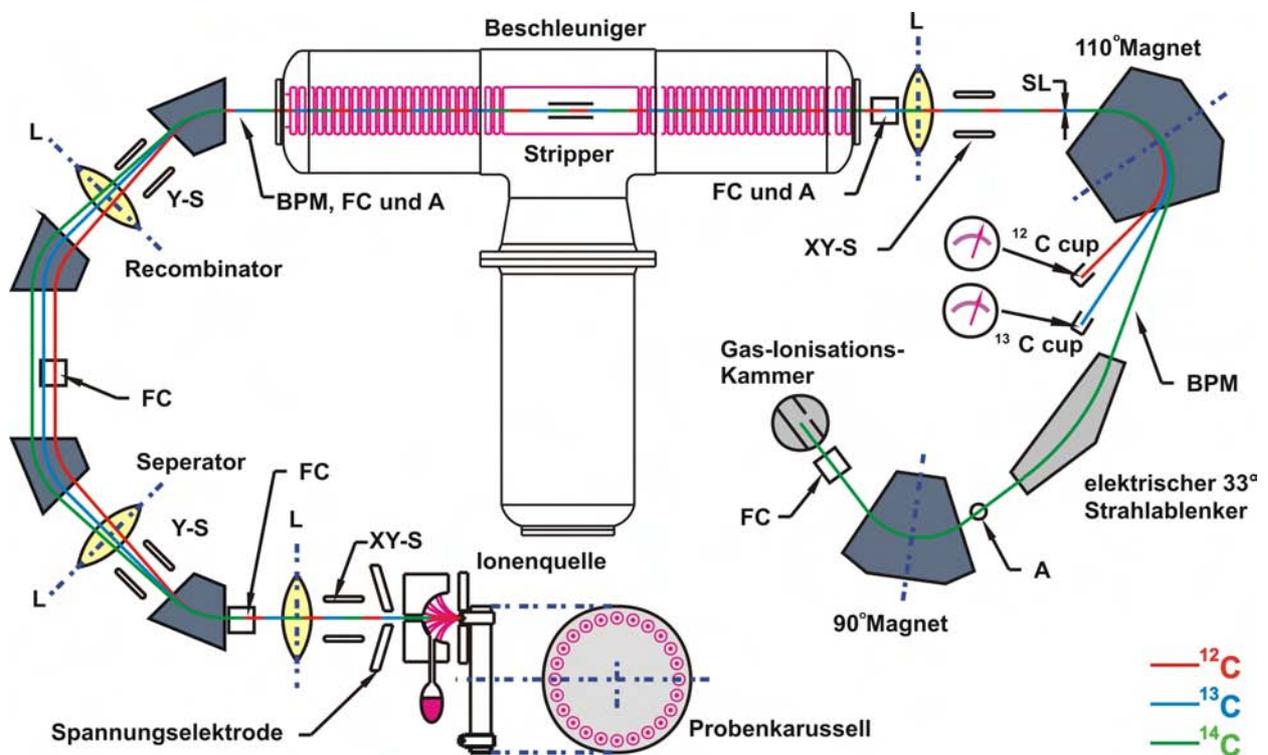


Abb. 3.2: Das HVEE AMS-System des Leibniz-Labors mit einem Separator-Rekombinator-Magnetsystem für die gleichzeitige Beschleunigung aller drei C-Isotope (Grafik verändert aus Nadeau et al. 1997). Die Buchstaben bezeichnen L eine Linse, Y-S ein Strahlsteuerelement horizontal, XY-S zwei Strahlsteuerelemente (horizontal und vertikal), BPM ein Strahlprofilmonitor, FC Faraday-Cup, SL vertikale Blenden und A eine Apertur.

Das Probengraphit (Herstellung siehe Kapitel 4.6.1) wird in einem Aluminium-Target-Halter gepresst und zusammen mit weiteren Target-Haltern in ein Probenkarussell mit Raum für bis zu 59 Proben platziert. Die Target-Halter werden im Hoch-Vakuum automatisch der Ionenquelle zugeführt und anschließend aus dieser wieder entfernt. In der Ionenquelle wird das Probengraphit mit Cäsium-Ionen (Cs^+) besputtert, was zu einem Strahl negativer Ionen von ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C

sowie negativen Ionen von anderen Elementen und Molekülen führt. Durch die Sputterquelle fehlt das Kernisobar ^{14}N , da ^{14}N kein stabiles negatives Ion bildet. Um die gleichzeitige Beschleunigung aller drei C-Isotope zu ermöglichen, wird im AMS-System des Leibniz-Labors ein Separator-Rekombinator-Magnetsystem verwendet (Nadeua et al. 1997). Die in der Sputterquelle entstandenen Ionen mit einer Energie von 35 keV (Kilo-Elektronen-Volt) durchlaufen einen Analyse magneten, wobei diese in die Massen 12, 13 und 14 u (atomare Masseneinheit) aufgeteilt werden. Stoffe mit anderen Massen werden dabei aufgrund anderer Ablenk radien gleichfalls entfernt. Sodann wird der mittlere ^{12}C -Strahl durch einen mechanischen Chopper auf etwa 1 % seiner ursprünglichen Intensität reduziert, um eine Überlastung des Beschleunigers zu vermeiden, und dann wieder mit den anderen Strahlen der Massen 13 und 14 rekombiniert. Der negative Ionenstrahl wird anschließend in Richtung des Terminals, in der Mitte des Beschleunigers, beschleunigt. Durch die angelegte Spannung von +2,5 MV erhalten die Ionen eine Energie von 2,5 MeV (Mega-Elektronen-Volt). In der Mitte des Beschleunigers (Terminal) passiert der Strahl eine mit Argon gefüllte Gasstrecke, den sogenannten Stripper. Durch die Zusammenstöße mit dem Gas verlieren die Ionen mehrere Elektronen („strippen“) und es werden mehrfach positiv geladene Ionen gebildet. Da vor allem schwach gebundene Elektronen, welche für die Molekülbindung verantwortlich sind, abgegeben werden, kommt es zu einem Aufbrechen von Molekül-Ionen in einzelne Atome. In der zweiten Beschleunigungsstufe werden die positiv geladenen Ionen – überwiegend 3-fach positiv – vom Terminal mit 2,5 MV zum Erdpotenzial weiter beschleunigt. Sie erhalten dabei weitere 7,5 MeV. Nach dem Austritt des Ionen-Strahls aus dem Beschleuniger wird dieser durch einen 110° -Magnet in die drei C-Massen aufgetrennt. Dabei werden andere Ionen aufgrund ihrer anderen Ablenk radien (infolge ihrer Masse) ebenfalls entfernt. Die relative Häufigkeit der stabilen und häufig vorkommenden Isotope ^{12}C und ^{13}C wird in Form der Stromstärke des Ionenstrahls in jeweils einem Faraday-Cup gemessen. Die seltenen ^{14}C -Atome durchlaufen einen elektrostatischen Filter (33° Ablenkung) und einen 90° -Magnet, um durch Streuung und Zusammenstöße modifizierte „Fremd“-Ionen zu entfernen und den Strahl zu bündeln, bevor sie in einer Gas-Ionisationskammer gezählt werden.

Die starke Beschleunigung der Ionen ermöglicht es, die einzelnen Ionen anhand des Energieverlustes und der Gesamtenergie zu identifizieren. Die $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ und $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse werden anhand der Zählrate und der Ströme der Faraday-Cups berechnet, dies sowohl für Proben als auch für den Referenzstandard.

3.5.2 Berechnung der ^{14}C -Werte

^{14}C -Gehalte werden aus dem gemessenen $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis der Probe im Vergleich zu dem des Standards (Ox II und Blindprobe) berechnet und im Allgemeinen in percent modern carbon (pMC) angegeben.

Nach Stuiver und Polach (1977) wird der 95%-Wert der Aktivität des Oxalsäure-Standards (Ox I; National Institute of Standards and Technology, Washington DC; 1950 definiert; normalisiert auf einen $\delta^{13}\text{C}$ von -19‰ PDB) als international akzeptierter Standard für die ^{14}C -Datierung verwendet. Durch diese Korrektur wird das gemessene Isotopen-Verhältnis des Ox I (105,26 pMC im Jahre 1958) auf das von Holz aus vorindustrieller Zeit eingestellt (Eiche aus dem Jahr 1890; Broecker und Olson 1959). Dementsprechend entspricht „moderner“ C dem definierten $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis im Jahre 1950 und weist nach Konvention den Wert 100 pMC auf. Da der Standard Ox I nicht mehr vorhanden ist, wurde er durch einen neuen Standard Ox II (134,07 pMC; Internationale Atomenergieorganisation IAEA, Wien) ersetzt. Folglich muss das Isotopenverhältnis des Ox II auf den Wert des Ox I korrigiert (Korrektur-Faktor 1,2736; Mann 1983) und damit auf das Verhältnis von Holz aus vorindustrieller Zeit eingestellt werden (= $0,95/1,2736$).

Für die Berechnung des ^{14}C -Gehaltes gilt nach Stuiver und Polach (1977) und Mann (1983):

$$^{14}\text{C}\text{-Gehalt [pMC]} = (V_{\text{Probe}^*} / V_{\text{Ox}^*}) \cdot 100 \quad (\text{Gleichung 3.4})$$

mit

$$V_{\text{Probe}^*} = V_{\text{Probe}} \cdot [(1 - 25/1000) / (1 + \delta^{13}\text{C}/1000)]^2$$

$$V_{\text{Ox}^*} = 0,95 \cdot V_{\text{Ox I}} \cdot [(1 - 19/1000) / (1 + \delta^{13}\text{C}/1000)]^2$$

$$= 0,7459 \cdot V_{\text{Ox II}} \cdot [(1 - 25/1000) / (1 + \delta^{13}\text{C}/1000)]^2$$

wobei V_{Probe} das $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis der Probe, V_{Ox} das des Oxalsäurestandards und V_{Probe^*} bzw. V_{Ox^*} den jeweilig um die Isotopen-Effekte korrigierten und auf die Standardatmosphäre bezogenen Wert (siehe unten) darstellt.

Korrektur der Isotopie-Effekte

Um die durch natürliche Prozesse (z. B. Photosynthese) auftretende Isotopen-Fraktionierung zu berücksichtigen, müssen ^{14}C -Ergebnisse auf einen konstanten $\delta^{13}\text{C}$ -Wert normalisiert werden. Da die Massendifferenz zwischen ^{14}C und ^{12}C doppelt so groß ist wie die zwischen ^{13}C und ^{12}C , wird angenommen, dass die Fraktionierung bei ^{14}C doppelt so groß ist wie bei ^{13}C . Die ^{14}C -Gehalte der Probe (V_{Probe} in Gleichung 3.4) werden deshalb nach Konvention auf einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -25‰ PDB normalisiert und die des Oxalsäurestandards wiederum auf einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -19‰ PDB (Ox I) bzw. -25‰ PDB (Ox II; Broecker und Olson 1961, Mook und van der Plicht 1999, Mann 1983). Die Korrektur basiert auf dem $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis der Probe bzw. des Oxalsäurestandards, welcher simultan mit dem $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis in dem AMS-System gemessen wird. Die entsprechenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden gemäß der Gleichung 3.1 (Kapitel 3.1) berechnet.

Background-Korrektur

Die Kontamination der Probe durch die chemische Aufbereitung, Verbrennung und Graphitisierung wird durch das Messen von aufbereiteter Steinkohle ermittelt, welche aufgrund des hohen Alters (gebildet im Tertiär oder früher) frei von ^{14}C -Atomen ist. Der so ermittelte Blindwert wird von dem $\delta^{13}\text{C}$ -korrigierten ^{14}C -Wert abgezogen. Die Einflüsse der Probenkontamination auf das ^{14}C -Ergebnis hängen vom C-Gehalt der Probe und vom Altersunterschied zwischen Probe und Verunreinigung ab. Weitere Angaben zur Kontamination durch die Aufbereitung und zum Nulleffekt des AMS-Systems finden sich im Kapitel 4.6.2.

Messgenauigkeit

Die ^{14}C -Messergebnisse werden mit 1- σ Messungenauigkeit angegeben, was dem Konfidenzintervall entspricht, in dem mit einer Wahrscheinlichkeit von 68,3% der wahre Wert liegt (Stuiver und Polach 1977). Im Leibniz-Labor wird die Streuung der acht oder neun Einzelmessungen jeder Probe oder die Poissonstatistik der insgesamt gezählten ^{14}C -Atome pro Probe als Messungenauigkeit für die ^{14}C -Ergebnisse verwendet (Nadeau et al. 1998).

Berechnung des konventionellen ^{14}C -Alters und des Kalenderalters

Das konventionelle ^{14}C -Alter (t) in Jahren vor AD 1950 (BP) ergibt sich in Anlehnung an Gleichung 3.3 nach:

$$t [\text{Jahre BP}] = -\frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left(\frac{V_{\text{Probe*}}}{V_{\text{Ox*}}} \right) \quad (\text{Gleichung 3.5})$$

wobei $1/\lambda$ für die mittlere Lebensdauer (8033 Jahre) von ^{14}C steht.

Für die Bestimmung von Kalenderaltern ist aufgrund der zeitlichen Veränderungen in der ^{14}C -Produktion (siehe Kapitel 3.3.1) eine Kalibrierung der ^{14}C -Alter auf der Basis einer Kalibrierungskurve aus dendrochronologischen Daten notwendig (Stuiver et al. 1998). Kalenderalter auf Basis von ^{14}C -Altern können jedoch nur für Zeitpunkte vor der zusätzlichen Freisetzung von ^{14}C durch die oberirdischen Atomwaffentests bestimmt werden.

Proben, die nach 1954 entstanden sind, können jedoch durch Vergleich mit der atmosphärischen $^{14}\text{CO}_2$ -Kurve – ermittelt durch direkte Messung oder durch Rekonstruktion anhand von naturreinen Jahrgangsweinen (vgl. Levin und Kromer 1997, 2005; Burchuladze et al. 1989, Schönhofer 1992) – auf ± 1 Jahr genau datiert werden (vgl. Reimer et al. 2004).

4 Material und Methoden

4.1 Untersuchungsgebiete und Probenahme

Für die Untersuchungen der C-Dynamik im Rahmen des Schwerpunktprogramms der Deutschen Forschungsgemeinschaft wurden mehrere Bodenprofile an fünf verschiedenen Standorten ausgesucht. Die Ansprache der Profile erfolgte gemäß AG Boden (2005). Dabei wurden folgende Horizonte ausgewiesen:

- organische Auflagehorizonte (Symbole L und O)
- mineralische Oberbodenhorizonte (Symbol A)
- mineralische Unterbodenhorizonte mit und ohne Stauwassereinfluss (Symbol S bzw. B)
- Mineralbodenhorizonte, die aus erosiv umgelagerten Bodenmaterial infolge anthropogener Eingriffe bestehen (Kolluvium, Symbol M)
- mineralische Untergrundhorizonte (Symbol C).

Weiterhin wurden erkennbare Wechsel von Bodenausgangssubstraten im Profil (verschiedene geologische Schichten) durch den Symbolen vorangestellte römische Ziffern gemäß AG Boden (2005) gekennzeichnet. Darüber hinaus wurden gemäß AG Boden (2005) Horizonte aus anthropogen aufgetragenen Substraten mit einem vorangestellten „j“, begrabene Horizonte durch ein vorangestelltes „f“ sowie eine erkennbare biogene Durchmischung der Horizonte durch ein nachgestelltes „x“ gekennzeichnet.

Die räumliche Verteilung der untersuchten Standorte innerhalb Deutschlands zeigt Abb. 4.1. Eine genaue Lagebeschreibung der Standorte und die an den Standorten für diese Arbeit ausgewählten Flächennutzungen gibt Tab. 4.1 wieder.



Abb. 4.1: Lage der Untersuchungsgebiete innerhalb Deutschlands

Tab. 4.1: Charakteristika der Standorte

Standort	Geogr. Koordinaten	Naturräumliche Einheit	Landnutzung	Höhe ü. NN [m]	Topographische Situation
Rothalmünster	N 48° 21' E 13° 11'	Isar-Inn-Hügelland	Mais-/Weizenanbau	387	Mittelhang
			Fichtenforst	410	Scheiteltbereich
Steinkreuz	N 49° 50' E 10° 29'	Steigerwald	Eichen-Buchen-Forst	430	Hangstufe
Waldstein	N 50° 08' E 11° 51'	Selb-Wunsiedler-Hochfläche	Fichtenforst	830	Hängiger Kulminationsbereich
Halle/Saale	N 51° 31' E 11° 60'	östliches Harzvorland	Mais	110	Plateau
			Grünland	110	Plateau
Bad Lauchstädt	N 51° 24' E 11° 53'	östliches Harzvorland	Fruchtwechsel	118	Plateau
			Schwarzbrache*	118	Plateau

* brachliegendes Feld, welches mehrfach im Jahr gepflügt wird, um einen Bewuchs zu verhindern.

4.1.1 Rothalmünster

Geologie

Die Region Rothalmünster gehört zu dem Molasse-Becken, welches den Alpen vorgelagert ist. Bei diesen Molasse-Sedimenten handelt es sich überwiegend um Schuttsedimente, die von dem südlich im Tertiär aufsteigenden Alpenkörper stammen (vgl. Unger 1999). Über die regionalgeologischen Verhältnisse in Rothalmünster ist bisher nur wenig bekannt (pers. Mitteilung Christoph Mühlbacher 2004, Bayerisches Geologisches Landesamt). Bisher abgeteufte Bohrungen (© Bayerisches Geologisches Landesamt) zeigen eine sehr variable und bis zu

20 m mächtige Überdeckung der Meeresmolasse (Neuhofener Schichten) durch Löss und polygenetisch umgelagerte Lössderivate (im Sinne von Koch und Neumeister 2005) in der Region um Rotthalmünster. Daneben finden sich in den heutigen Flussbetten von Rott und Inn riss- und würmzeitliche Schotterstränge (vgl. Unger 1999).

Klima

Das Klima ist kühl gemäßigt und humid: Die mittlere Jahrestemperatur beträgt 8,3 °C und der mittlere jährliche Niederschlag 886 mm. Die jeweiligen Maxima des Niederschlags und der Temperatur liegen dabei beide im Juli (Schnellhammer und Sirch 2005).

Landnutzung und Bodenprofile

Für die Klassifikation der Böden der Mais- und Weizenfläche auf dem Gebiet der Höheren Landbauschule Rotthalmünster wurde am Rande der Maisfläche ein Leitprofil angelegt (Abb. 4.2). Die im Ap-M- und (Sw)-M-Horizont gefundenen Holzkohle- und Ziegelstückchen sowie der erhöhte Skelettgehalt (Mineralanteil > 2 mm) im IIBt-Sd-Horizont (pers. Mitteilung Markus Kleber 2004, Lawrence Berkeley National Laboratory, USA) unterstützen den morphologischen Geländebefund einer Schichtung (vgl. Tippköter 1979). Nach Untersuchungen von Sauer (2002) – unter Einbeziehung von Schwermineralanalysen – eignen sich die Körnungsquotienten Feinsand zu Mittelsand (fS/mS) und Feinschluff plus Grobschluff zu Mittelsand (fU+gU/mS) besonders für die Unterscheidung zwischen verschiedenen periglazialen Lagen und anderen Deckschichten. Die Körnungsquotienten fS/mS und fU+gU/mS zeigen somit gleichfalls ein geschichtetes Profil an (vgl. Abb. 4.3). Genetisch ist das Profil daher als eine pseudovergleyte und geköpfte Parabraunerde zu interpretieren, die kolluvial überlagert wurde. Die Bodenart der kolluvialen Überdeckung ist ein schluffiger Lehm (~11% Sand, ~72% Schluff, ~17% Ton), während die tiefer gelegene Schicht einen stark tonigen Lehm (~ 8% Sand, ~ 68% Schluff, ~ 24% Ton) aufweist (pers. Mitteilung Markus Kleber 2004, Lawrence Berkeley National Laboratory, USA). Aufgrund der mächtigen kolluvialen Überdeckung ist der Boden als Pseudogley-Kolluvisol aus Kolluviallöss über Kryoturbat-Löss anzusprechen.

Die für diese Untersuchung verwendeten Profile unter Mais- und Weizenanbau zeigen einen Unterschied zu dem Leitprofil auf: In ihnen wurden keine Tonverlagerungsmerkmale im Unterboden festgestellt. Die Maisfläche wurde 1979 und die Weizenfläche 1969 auf einem ehemaligen Grünland angelegt. Vor der Gründung der Höheren Landbauschule im Jahre 1949 wurden große Flächen in der Region Rotthalmünster über Jahrzehnte hinweg als Grünland bewirtschaftet (pers. Mitteilung Robert Schnellhammer 2007, Höhere Landbauschule Rotthal-

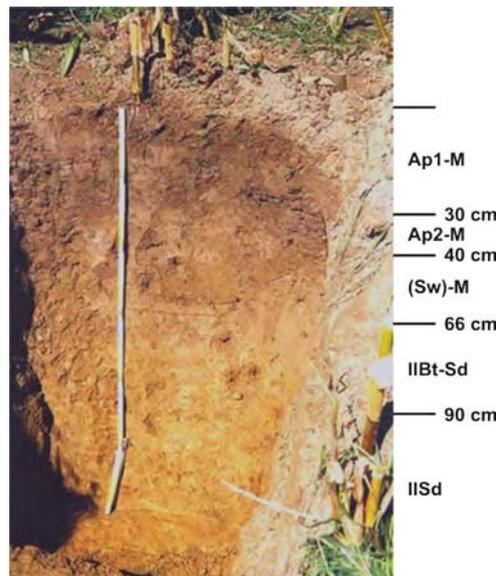


Abb. 4.2: Leitprofil (Pseudogley-Kolluvisol) am Rande der untersuchten Ackerflächen in Rothalmünster (Foto: Heiner Flessa)

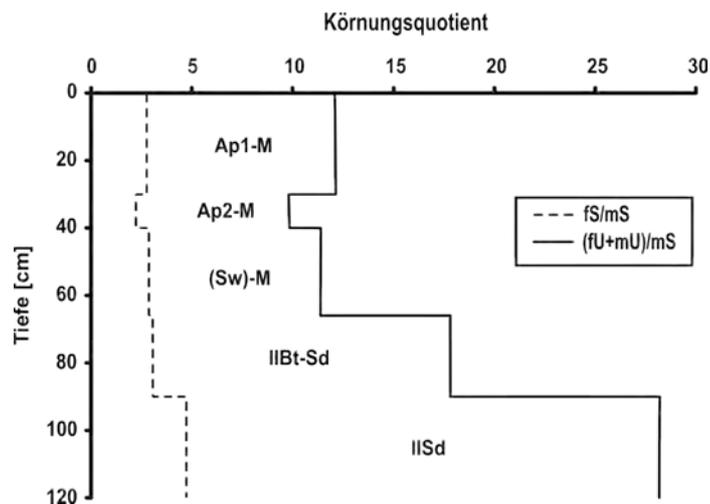


Abb. 4.3: Körnungsquotienten des Pseudogley-Kolluvisols in Rothalmünster (Textur-Daten: pers. Mitteilung Heiner Flessa 2004, Universität Göttingen)

münster). Sowohl beim Mais (*Zea mays L.*) als auch beim Weizen (*Triticum aestivum L.*) verbleibt das Stroh nach der Ernte auf dem Schlag und wird eingearbeitet, auf der Maisfläche durch 30 cm tiefes Pflügen, auf der Weizenfläche durch Grubbern (= oberflächennahes Auflockern des Bodens, ohne ihn dabei zu wenden) (pers. Mitteilung Rudolf Obermeier 2005, Höhere Landbauschule Rothalmünster). Beide Ackerflächen werden ausschließlich mineralisch (Stickstoff-Phosphor-Kalium-Dünger) gedüngt. Darüber hinaus wird die Weizenfläche jährlich mit der Grunddüngung gekalkt, während die Maisfläche nur bei Bedarf – zuletzt 2003 – gekalkt wird (Schnellhammer und Sirch 2004). Aufgrund der leichten Neigung ($\sim 3^\circ$) und der Lage der

untersuchten Ackerflächen im Hang (vgl. Abb. 4.4) kommt es auch rezent zu Massenumlagerungen des Oberbodens auf dem Hang. Das letzte große Ereignis fand im Sommer 1978 als Folge eines Starkregenereignisses statt (pers. Mitteilung Robert Schnellhammer 2007, Höhere Landbauschule Rotthalmünster).

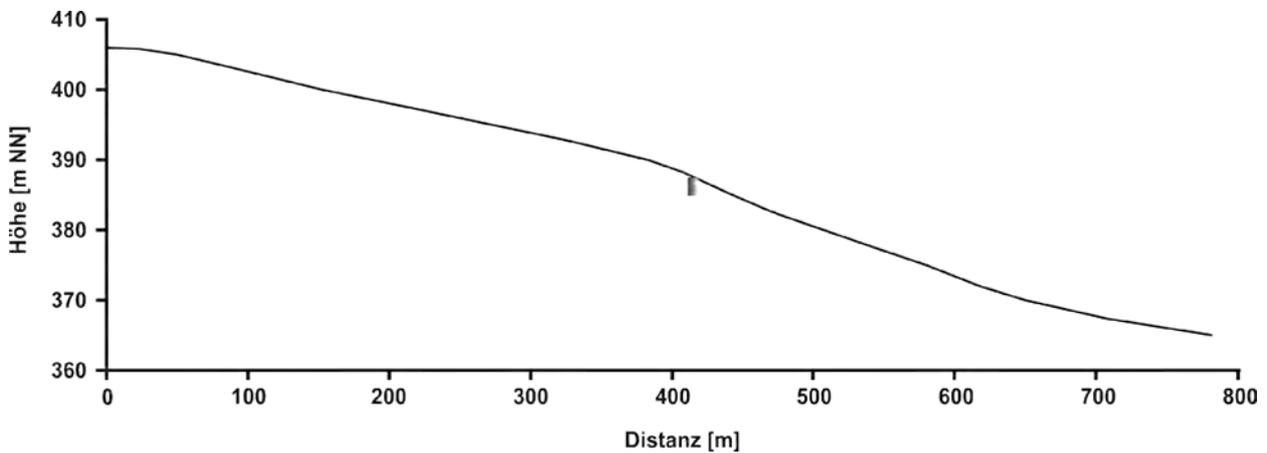


Abb. 4.4: Blockprofil (SE-NE Schnitt) des Hanges mit der Lage der untersuchten Maisfläche in Rotthalmünster (Kartengrundlage: Luftbildkarte 1:5.000, Blatt NO 012-52, Ausgabe 2004)

Der als weitere Untersuchungsfläche ausgesuchte Fichtenforst (*Picea abies L.*) – etwa 4 km von den anderen Flächen entfernt – weist eine Größe von etwa 12 ha auf und ist von Ackerflächen umgeben. Der Bestand zeigt die Entwicklungsstufe Baumholz und wurde etwa 1920 gepflanzt (pers. Mitteilung Rudolf Obermeier 2005, Höhere Landbauschule Rotthalmünster). Darüber hinaus ist die Bestandsdichte hoch („Stangelwald“) und eine Krautschicht nicht ausgebildet. Der Boden wird aufgrund der starken hydromorphen Merkmale (Abb. 4.5) als Pseudogley aus Lössderivaten klassifiziert, mit der Bodenart mittel-toniger Schluff (~10% Sand, ~74% Schluff, ~16% Ton, pers. Mitteilung Heiner Flessa 2006, Universität Göttingen). Als Humusform ist ein feinhumusreicher Moder (Mächtigkeit im März 2004: 5 cm) ausgebildet.

Der U/S-Körnungsquotient, durch den auf die bevorzugt erodierte Kornfraktion geschlossen werden kann (vgl. Rösner und Töpfer 1999), weist für den Forststandort auf einen deutlichen Unterschied zwischen dem Ah- und Sw-Horizont hin (Abb. 4.6). Der Unterschied ist hierbei hauptsächlich durch die Zunahme des Grobschluff-Anteils vom Ah- (37,5%) zum Sw-Horizont (43,5%) bedingt. Ältere Kartenwerke (Topographischer Atlas vom Königreiche Baiern diesseits des Rheins, M 1:51.000, Blatt 73, Ausgabe 1837; Carte de la Bavière, M 1:10.000, Blatt L9, Aufnahme bis 1806) weisen für den Standort keine Waldnutzung zu Beginn des 19. Jahrhunderts aus. Es wird daher eine ackerbauliche Nutzung der Fläche noch im 19. Jahrhundert angenommen. Eine Ausblasung der Grobschluff-Partikel, welche hauptsächlich durch Wind-

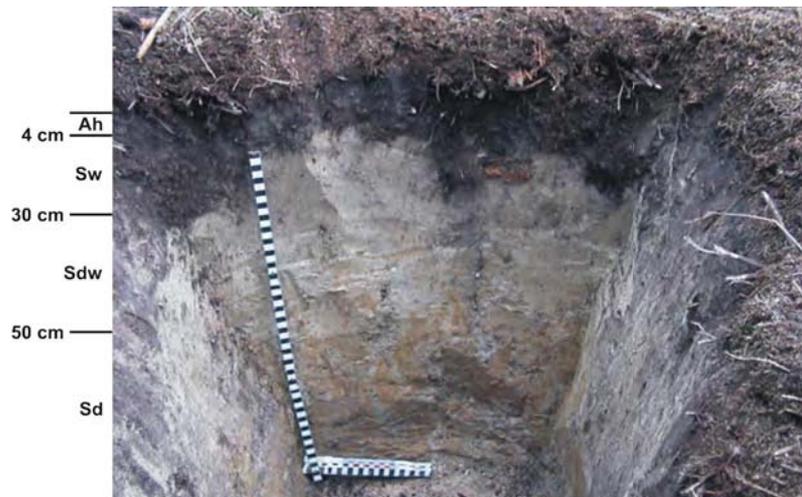


Abb. 4.5: Profil des Pseudogleys des Forststandortes in Rotthalmünster, Grabung April 2005 (Foto: Jens Habermann)

erosion erfasst werden (vgl. Scheffer/Schachtschabel 1998), ist somit während der früheren Ackernutzung wahrscheinlich. Darüber hinaus kann eine kolluviale Überdeckung des Profils – wie auf dem Ackerstandort – aufgrund morphologischer Merkmale, insbesondere der Farbe, nicht ausgeschlossen werden (pers. Mitteilung Hans-Rudolf Bork 2007, Universität Kiel).

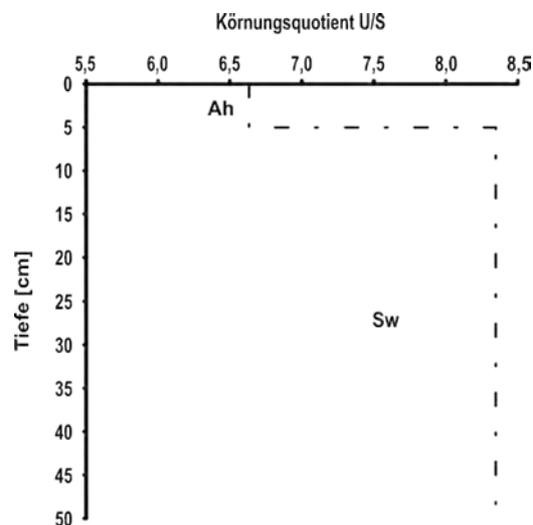


Abb. 4.6: U/S-Körnungsquotient des Pseudogleys unter Wald in Rotthalmünster (Textur-Daten: pers. Mitteilung Heiner Flessa 2006, Universität Göttingen)

Probenahme

Die Proben am Standort Rotthalmünster wurden im März 2004 und im April 2005 genommen. Die Beprobung der Mais- und Weizenfläche erfolgte im März 2004 durch Anlage einer flachen Grabung und im April 2005 durch eine Kernbohrung. Die Beprobung des Waldstandortes erfolgte zu beiden Zeitpunkten durch die Anlage einer Schürfgrube. In allen Fällen wurde die

Beprobung horizontweise durchgeführt, wobei mächtige Horizonte in mehrere Abschnitte unterteilt und einzelne Übergangsbereiche zwischen Horizonten zusätzlich beprobt wurden. Darüber hinaus wurde auf weitere Proben des Ap-M- und (Sw)-M-Horizontes der Maisfläche zurückgegriffen – diese wurden vor der Ernte im September 2002 durch Bettina John, Universität Göttingen, entnommen.

4.1.2 Steinkreuz

Geologie

Die Region des Steigerwaldes ist Teil der Süddeutschen Schichtstufenlandschaft, welche aus triassischen Sedimenten aufgebaut ist. Diese Sedimente wurden im sogenannten Germanischen Becken abgelagert, das sich über große Teile des heutigen Mitteleuropas erstreckte. Während des Jura kam es dann zu weiteren Ablagerungen von marinen Sedimenten. Seit der Kreide ist der Steigerwald Festland und großräumige Erosion setzte ein. Im Zuge der alpidischen Orogenese kam es zur Schrägstellung der Sedimentschichten. Unter periglazialen Bedingungen kam es im Pleistozän dann zu einer verstärkten Herauspräparierung der Schichtstufen und einer intensiven Zertalung der Region (Reimann und Schmidt-Kaler 2002). Am Standort Steinkreuz stehen Sandsteine des Mittleren Keupers an, welche kleinräumig mit tonigen Lagen vergesellschaftet sind.

Klima

Das Klima ist kühl gemäßigt und humid: Die mittlere Jahrestemperatur beträgt etwa 8 °C und der mittlere jährliche Niederschlag etwa 800 mm. Das Maximum des Niederschlags bzw. der Temperatur liegt dabei im Juni bzw. im Juli (pers. Mitteilung Karsten Kalbitz 2005, Universität Bayreuth).

Landnutzung und Bodenprofil

Der Standort Steinkreuz ist Teil eines heutigen Forstes mit Buchen (*Fagus sylvatica L.*) und Eichen (*Quercus robur L.*) als Bestand. Aufgrund der topographischen Situation und der anstehenden nährstoffarmen Sandsteine ist eine ackerbauliche Nutzung zu einem früheren Zeitpunkt unwahrscheinlich. Kauder (1992) und Heuser-Hildebrandt (2004) wiesen eine starke forstliche Nutzung dieser Region insbesondere für die Holzkohलगewinnung von 1310 bis zur Mitte des 15. Jahrhunderts nach.

Der Boden (Abb. 4.7) ist als pseudovergleyte Braunerde anzusprechen, mit der Bodenart mittel-lehmiger Sand (~54% Sand, ~35% Schluff, ~11% Ton) in den oberen 40 cm und der Bodenart schwach schluffiger Sand (~85% Sand, ~12% Schluff, ~3% Ton, pers. Mitteilung Karsten Kalbitz 2005, Universität Bayreuth) in den tieferen Horizonten. Als organische Auflage ist ein mullartiger Moder (Mächtigkeit im April 2005: 1,5 cm) ausgebildet.

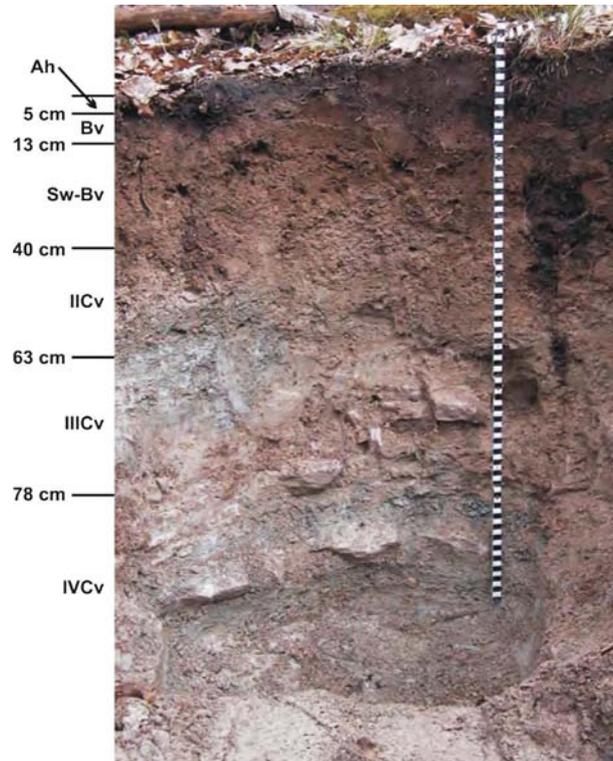


Abb. 4.7: Profil der pseudovergleyten Braunerde in Steinkreuz (Foto: Jens Habermann)

Die Geländebeobachtung eines mehrfach geschichteten Profils wird unterstützt durch die unterschiedlichen hohen Steingehalte (20-50 Vol.-%) in den Cv-Horizonten und die Unterschiede in den Körnungsquotienten fS/mS und $fU+gU/mS$ aus einer früheren Aufnahme (siehe Abb. 4.8). Gemäß den Untersuchungen von Machmann und Semmel (1970) und Rösner und Töpfer (1999) sind periglaziale Lagen flächig im Steigerwald verbreitet. Die stark verdichteten Cv-Horizonte können daher als periglaziale Lagen (im Periglazial durch Solifluktion, Kryoturbation und äolische Sedimentation entstandene Sedimentschichten) gedeutet werden. Die darüber liegenden Horizonte (Sw-Bv, Bv, Ah) haben sich hingegen sehr wahrscheinlich in einem Kolluvium ausgebildet, da für den Steigerwald starke Bodenverlagerungen infolge der historischen Waldrodungen beschrieben wurden (Rösner und Töpfer 1999). Das Kolluvium besteht dabei sehr wahrscheinlich aus mehreren, zu verschiedenen Zeiten abgelagerten kolluvialen Schichten, wie dies die Körnungsquotienten aus einer früheren Aufnahme anzeigen.

Diese wurden aufgrund der späteren Braunerdebildung und Pseudovergleyung bei der Bodenaufnahme nicht als unterschiedliche Schichten erkannt. Bodengenetisch handelt es sich auf jedem Fall um ein geköpftes Profil am Standort Steinkreuz.

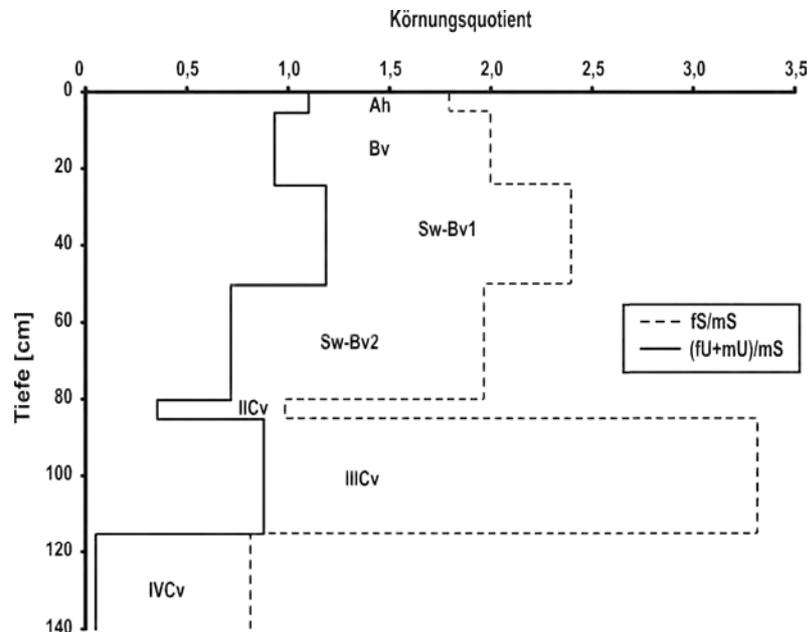


Abb. 4.8: Körnungsquotienten der pseudovergleyten Braunerde in Steinkreuz, Aufnahme September 2000 (pers. Mitteilung Karsten Kalbitz 2005, Universität Bayreuth)

Probenahme

Das Bodenprofil wurde im April 2005 beprobt, inkl. der organischen Auflage. Die Beprobung erfolgte dabei horizontweise in einer bereits bestehenden Schürfgrube, wobei mächtige Horizonte in mehreren Tiefenstufen beprobt wurden. Zusätzlich wurden die Übergangsbereiche zwischen einzelnen Horizonten beprobt.

4.1.3 Waldstein

Geologie

Der Standort Waldstein – innerhalb des Fichtelgebirges gelegen – gehört zum oberfränkischen Grundgebirge und ist damit Teil der Böhmisches Masse. Die Gesteine des oberfränkischen Grundgebirges bestehen aus durch Erosion des cadomischen Gebirges hervorgegangenen Sedimenten, welche im Zuge der variskischen Orogenese metamorph überprägt wurden. Daneben kam es während der variskischen Orogenese zur Intrusion von Graniten. Sedimente späterer Perioden wurden im Tertiär großflächig erodiert und stehen heute nur noch vereinzelt an. Zudem bildeten sich im Tertiär vereinzelt Braunkohleflöze aus, in kleinräumigen Rinnen

und Becken. Im Pleistozän kam es dann unter periglazialen Bedingungen zur Bildung von periglazialen Lagen und Blockmeeren (Eichhorn et al. 1999). Am Standort Waldstein stehen tiefgründig verwitterte porphyrische Granite des Waldstein-Epprechtstein-Zuges an.

Klima

Das Klima ist kühl und humid: Die mittlere Jahrestemperatur beträgt 5,8 °C und der mittlere jährliche Niederschlag etwa 1100 mm. Der Maximum des Niederschlags liegt im Dezember, geprägt durch einen hohen nivalen Anteil (pers. Mitteilung Karsten Kalbitz 2005, Universität Bayreuth).

Landnutzung und Bodenprofil

Der Fichtenforst (*Picea albies L.*) in Waldstein bildet einen lichten Bestand und ist etwa 150 Jahre alt (Kalbitz et al. 2004a). Daneben existiert eine gut ausgebildete Krautschicht (*Poaceae*, *Filicatae*, *Ericaceae*). Der Boden (Abb. 4.9) ist nach AG Boden (2005) als Podsol aus schuttführendem Kryo-Sand anzusprechen, mit der Bodenart mittel-lehmiger Sand im Ah- und Cv-Horizont (~52% Sand, ~38% Schluff, ~10% Ton) und lehmig schluffiger Sand in den anderen Horizonten (~44% Sand, ~44% Schluff, ~12% Ton, pers. Mitteilung Karsten Kalbitz 2005, Universität Bayreuth). Der Skelettgehalt macht nach Schätzungen im Gelände im Ahe-, Bh- und Bhs-Horizont etwa 10 bis 25% des Gesamtvolumens aus (Stufe 3 nach AG Boden 2005) und nimmt im Bv-Cv- und IICv-Horizont auf etwa 50 bis 75 Vol.-% stark zu. Als Humusform hat sich ein feinhumusreicher Rohhumus (Mächtigkeit im April 2005: 18 cm) entwickelt.

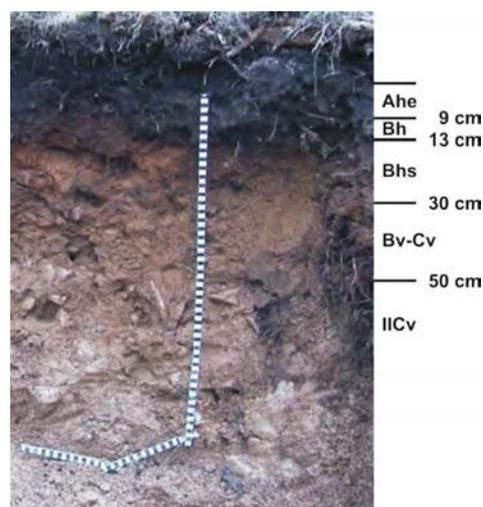


Abb. 4.9: Profil des Podsols in Waldstein (Foto Jens Habermann)

Bereits zu Beginn des 14. Jahrhunderts wurde die Region intensiv forstwirtschaftlich genutzt, vor allem zur Holzkohlegewinnung für die Metallverhüttung (Anonymus 1964). Darüber hinaus erscheint eine ackerbauliche Nutzung des Standortes zu anderen Zeitpunkten aufgrund der Bodenartengruppe Sand und des hohen Skelettgehalts wenig wahrscheinlich.

Die Geländebeobachtung einer Schichtung wird durch den erhöhten Skelettgehalt im IICv-Horizont (visuell geschätzt 60 bis 85 Massenprozent) und die Änderungen in den Körnungsquotienten fS/mS und $fU+gU/mS$ aus einer früheren Bodenaufnahme (Abb. 4.10) unterstützt. Die Struktur des IICv-Horizontes (stark verdichtet, diamiktisch) deutet im Zusammenhang mit der topographischen Lage weiterhin daraufhin, dass es sich beim IICv-Horizont um eine periglaziale Lage handelt. Darüber hinaus zeigen die Körnungsquotienten weitere Schichtungen an. Diese Schichtwechsel könnten durch weitere periglaziale Lagen oder durch holozäne Bodenverlagerungen bedingt sein. Datierungen von Holzkohlen oder menschlichen Artefakten, die zur Ausweisung eines Kolluviums führen würden (vgl. Semmel 2002), sind für diesen Standort bisher nicht durchgeführt worden.

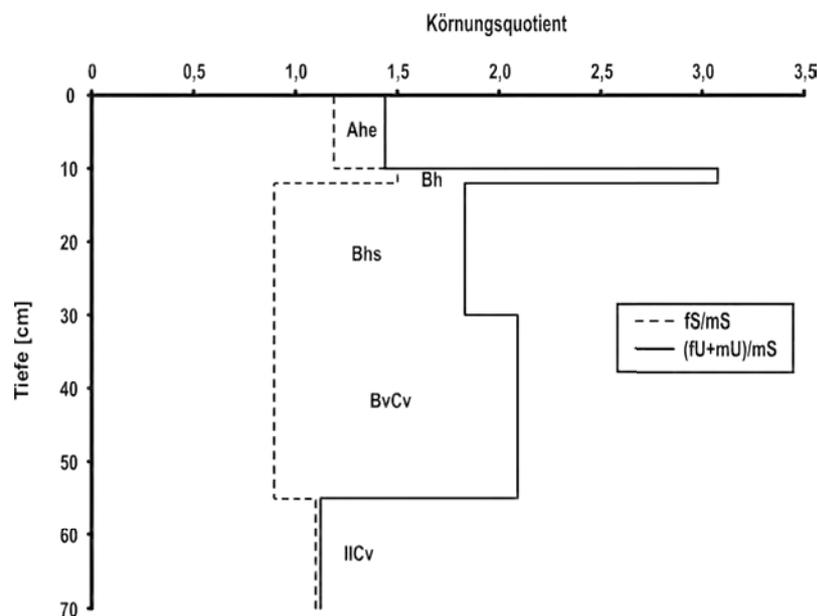


Abb. 4.10: Körnungsquotienten des Podsoles in Waldstein, Aufnahme September 2000 (pers. Mitteilung Karsten Kalbitz 2005, Universität Bayreuth)

Eine Kontamination des Bodens mit fossilem C durch die im Fichtelgebirge vorkommenden Braunkohleflöze erscheint deshalb als unwahrscheinlich, weil die Vorkommen sehr geringmächtig sind, nur in Notzeiten kurzzeitig von der lokalen Bevölkerung für den Hausbrand abgebaut wurden und sich mindestens 25 km von dem untersuchten Standort entfernt befinden (vgl. Chinta 1983).

Probenahme

Das Bodenprofil wurde im April 2005 beprobt, inkl. der organischen Auflage. Die Beprobung erfolgte dabei horizontweise in einer bereits bestehenden Schürfgrube, wobei mächtige Horizonte in mehreren Tiefenstufen beprobt wurden. Zusätzlich wurden die Übergangsbereiche zwischen einzelnen Horizonten beprobt.

4.1.4 Halle/Saale

Geologie

Das Untersuchungsgelände liegt am Rande des Mitteldeutschen Schwarzerdegebietes, welches die Schwarzerden des im Mesozoikum angelegten Thüringer Beckens mit denen der durch Salinartektonik geformten Magdeburger Börde verbindet. Während des älteren Saale-Eisvorstoßes kam es zur Ablagerung von einer etwa 8 m mächtigen Grundmoräne, gefolgt von einer etwa 20 m mächtigen Serie von Nachschüttsanden (Eissmann 1997), welche zusammen die Grundstruktur des Plateaus formten. In der Weichsel-Eiszeit wurde dann eine etwa 1 m mächtige Sandlöss-Schicht abgelagert, die solifluidal umgelagert wurde, wie die Steinsohle an der Unterseite des Sandlösses zeigt (vgl. Merbach et al. 2000).

Klima

Der Standort Halle gehört zum Mitteldeutschen Trockengebiet mit seinen charakteristisch geringen Niederschlagsmengen sowie einem Niederschlagsmaximum in den Sommermonaten, welche durch die Lee-Wirkung des Harzes bzw. durch den kontinentalen Einfluss hervorgerufen werden (Döring et al. 1995). Die mittlere jährliche Niederschlagsmenge beträgt für den Zeitraum 1878 bis 1995 494 mm. Die mittlere Jahrestemperatur beträgt 9,2 °C. Der wärmste Monat ist dabei der Juli und der kälteste der Januar (Merbach et al. 2000).

Landnutzung und Bodenprofile

Für die Untersuchung wurde die mit Silage-Mais (*Zea mays L.*) bestellte Parzelle auf dem Versuchsfeld „Ewiger Roggen“ der Universität Halle ausgewählt. Das Versuchsfeld „Ewiger Roggen“ wurde 1868 als Dauer-Roggenkultur (*Secale cereale L.*) angelegt. Ab Herbst 1961 erfolgte dann auf einer Parzelle der fortlaufende Maisanbau mit NPK-Düngung. Der Boden ist als Braunerde-Tschernosem aus Kryoturbatlöss anzusprechen (Abb. 4.11), mit der Bodenart mittel-lehmiger Sand (~70% Sand, ~20% Schluff, ~10% Ton, Merbach et al. 2000).

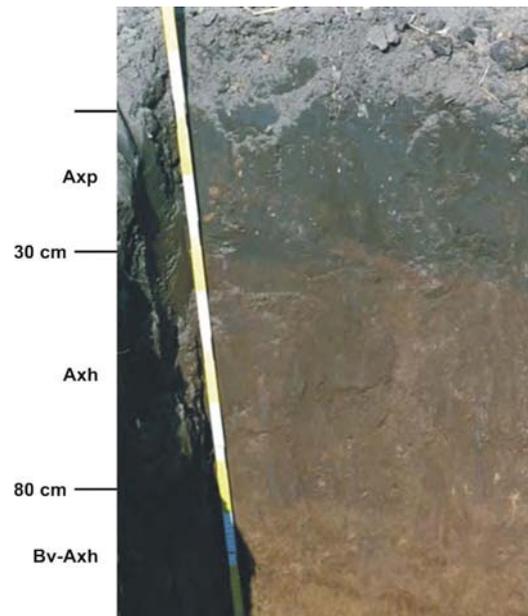


Abb. 4.11: Profil des Braunerde-Tschernosems auf der Versuchsfläche „Ewiger Roggen“ in Halle (Saale)

Die Region Halle ist seit etwa 350 Jahren stark durch den Braunkohletagebau und später auch durch die chemische Industrie geprägt (Eissmann 1994). Dadurch kam es zur Deposition von Braunkohlepartikeln und Flugasche (Enders und Bambauer 1994, Schmidt et al. 1996). In Spitzenzeiten der Braunkohleindustrie erreichten die Ablagerungen eine Höhe von bis zu 70 cm in der Nähe der Braunkohlekraftwerke (Enders 1995). Zusätzlich liegt das Versuchsgelände direkt an einer nicht elektrifizierten Bahnstrecke, auf der bis in die 1990er Jahre Braunkohle transportiert wurde (Wiesenberg et al. 2004). Dies führte zu einer starken Kontamination des Bodens des „Ewigen Roggens“ mit fossilem C (etwa 50% der OBS, Rethemeyer et al. 2004).

Darüber hinaus wurde die Grünfläche vor dem ehemaligen Gewächshaus der Versuchsanlage als weitere Untersuchungsfläche ausgewählt (Abb. 4.12). Das Bodenprofil besteht aus einem sandigen, humosen, mit Ziegelresten und Sandlinsen durchzogenen Oberboden (etwa 30 cm mächtig) und einem braunen Unterboden, der ähnlich dem im Versuchsfeld „Ewiger Roggen“ ist und als begrabener Axh-Horizont (fAxh) angesprochen wird. Bei dem Oberboden handelt es sich wahrscheinlich um einen Auftragsboden aus den 1960er Jahren, im Rahmen der Frostsicherung und Gründung für das Gewächshaus. Der Oberboden wird deshalb als jAh-Horizont ausgewiesen. Bodengenetisch ist dieser Boden als kolluvial überprägter und degradierter Tschernosem anzusprechen. Die Grünfläche wurde – außer einem regelmäßigen Rasenschnitt – seit 1975 nicht weiter bewirtschaftet.



Abb. 4.12: Blick über die untersuchte Grünfläche (links) und den „Ewigen Roggen“ (rechts des Weges) in Halle (Saale)

Probenahme

Die Probe der Maisfläche wurde im September 2000 durch Bettina John, Universität Göttingen, mittels eines Spatens genommen. Es wurde dabei der Ap-Horizont beprobt. Zusätzlich wurden auf der Maisfläche mehrere adulte und juvenile Exemplare der Regenwurm-gattung *Aporrectodea caliginosa* per Handauslese aus dem Axp-Horizont gewonnen. Das Fangen der Regenwürmer wurde von Sabine Tischer, Universität Halle, durchgeführt.

Die Proben des Grünlandes wurden im Dezember 2005 mit einem Pürckhauer-Bohrer entnommen. Dabei wurde eine Mischprobe aus fünf benachbarten Bohrungen zusammengestellt. Aufgrund der geringen optischen Differenzierbarkeit des Profils wurde jeweils eine Beprobung in den folgenden Tiefenabschnitten vorgenommen: 0-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-50, 50-60 und 60-100 cm.

4.1.5 Bad Lauchstädt

Geologie

Die quartärgeologischen Verhältnisse in Bad Lauchstädt sind denen in Halle/Saale sehr ähnlich, aufgrund der räumlichen Nähe beider Standorte zueinander (etwa 10 km Luftlinie). Regionalgeologisch gehört Bad Lauchstädt aber bereits zu der aus Muschelkalk aufgebauten Querfurter Platte. Während des älteren Saale-Eisvorstoßes kam es zur Ablagerung einer mächtigen Grundmoräne in Form eines sandigen Geschiebemergels, welche in den beiden jüngeren saalezeitlichen Vorstößen durch periglaziale Prozesse überformt wurde. In der anschließenden Eem-Warmzeit kam es zu keinen Ablagerungen auf diesem Standort. Während der verschiedenen Weichsel-Eisvorstöße lagerten sich zwei geringmächtige Lössdecken in der Region ab, die noch während der Weichsel-Eiszeit periglazial umgelagert wurden und dadurch die periglaziale Mittel- und Hauptlage bildeten. Solifluidale Prozesse und der jahrhundertelange Ackerbau führten zu dem heutigen sehr geringen Gefälle ($< 1^\circ$) (Eissmann 1997, Altermann et al. 2005).

Klima

Bad Lauchstädt gehört, genau wie der Standort Halle, zum Mitteldeutschen Trockengebiet, welches sich durch geringe Niederschläge auszeichnet. Die langjährige Mitteltemperatur (1896-2003) beträgt $8,8^\circ\text{C}$. Der wärmste Monat ist dabei der Juli und der kälteste der Januar. Die mittlere jährliche Niederschlagsmenge beträgt 484 mm, mit einem deutlichen Maximum im Juli (Altermann et al. 2005).

Landnutzung und Bodenprofil

Die ausgewählten Flächen liegen auf dem Gelände des Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH (Abb. 4.13). Der Boden auf dem Versuchsgelände ist in Anlehnung an AG Boden (2005) als Normtschernosem aus Kryoturbatschluff über Carbonatschluff (Löss) über sehr tiefem Geschiebemergel anzusprechen. Die Bodenart der A-Horizonte ist ein stark toniger Schluff (Sand $\sim 10\%$, Schluff $\sim 70\%$, Ton $\sim 20\%$). Die Untergrenze der diagnostischen Axp- bzw. Axh-Horizonte fällt dabei mit der Untergrenze der periglazialen Hauptlage zusammen, wie es für die Mitteldeutsche Schwarzerdelandschaft bereits mehrfach beschrieben wurde (vgl. Altermann et al. 2005). Aufgrund seiner Nähe zur Region Halle ist eine Kontamination mit fossilem C, wie sie für die Region Halle nachgewiesen wurde (vgl. Rethemeyer 2004), anzunehmen.



Abb. 4.13: Überblick über die Versuchsfelder des Umweltforschungszentrums in Bad Lauchstädt

Probenahme

Für die Probenahme wurden die Versuchflächen 521 (Fruchtwechsel, NPK-Düngung) und 524 (Schwarzbrache) ausgewählt. Mit einem Pürckhauer-Bohrer wurden gestörte Mischproben aus einer Tiefe von 30 bis 45 cm gewonnen. Diese Tiefenstufe spiegelt ungefähr den Bereich des A_{sh}-Horizontes wider. Zusätzlich wurden – in geringem Abstand zu den Bodenproben – Bodenwasserproben durch fest eingebaute Saugkerzen (Keramik-Saugkerzen, UIT Dresden) aus 45 cm Tiefe auf der Fruchtwechsel-Fläche bzw. aus 90 cm Tiefe unter der Schwarzbrache gewonnen. Die Entnahme der Boden- und Bodenwasserproben erfolgte im März 2006 durch Mitarbeiter des Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle GmbH.

4.1.6 Probenvorbehandlung

Alle Bodenproben wurden luftgetrocknet und die Proben der mineralischen Bodenhorizonte – soweit nicht anders vermerkt – auf 2 mm gesiebt. Anschließend wurden die Proben vor der weiteren Verwendung unter einem Lichtmikroskop auf eventuelle Verunreinigungen wie Textilfasern, Plastikstückchen o. Ä. und die Proben der mineralischen Horizonte auf große Pflanzenreste oder –wurzeln kontrolliert, wenn nötig, wurden diese per Hand entfernt.

Für die Messung der unfraktionierten Bodenproben wurden die Proben der mineralischen Horizonte – soweit diese Carbonate enthielten – mit 37%-iger HCl auf einen pH-Wert < 3 angesäuert und dann gefriergetrocknet. Die mit Saugkerzen gewonnenen Bodenwasser-Proben wurden ebenfalls mit 37%-iger HCl angesäuert und anschließend gefriergetrocknet.

Die per Handauslese gewonnenen Regenwurmexemplare wurden zum Entkoten jeweils einzeln etwa 14 Tage lang auf angefeuchteten Petrischalen bei Dunkelheit gehalten. Petrischalen und Regenwurmexemplare wurden dabei täglich mit entionisiertem Wasser gereinigt. Anschließend wurden die Exemplare gefriergetrocknet. Die Entkotung wurde von Sabine Tischer, Universität Halle, durchgeführt. Abschließend wurden die Regenwurmproben mit 1%-iger HCl angesäuert auf einen pH-Wert < 3 , um etwaige Carbonate zu entfernen, danach wurden sie nochmals gefriergetrocknet.

4.2 Chemische Fraktionierungsmethoden

4.2.1 Sequentielle Extraktion

Innerhalb des Schwerpunktprogramms der Deutschen Forschungsgemeinschaft wurden vom Verfasser (Verfahren I) und einer weiteren Arbeitsgruppe am Leibniz-Zentrum für Agrarlandschaftsforschung in Müncheberg (Verfahren II) unterschiedliche Verfahren zur sequentiellen Extraktion der OBS eingesetzt. Die Grundintention beider Verfahren ist dabei die Fraktionierung der OBS hinsichtlich der unterschiedlichen mikrobiellen Verfügbar- und Abbaubarkeit anhand ihrer Löslichkeit in Wasser und Natrium-Pyrophosphat sowie die Erfassung der wasserlöslichen und damit innerhalb des Bodenprofils mobilen Phase. Um die Vergleichbarkeit der Extraktionsverfahren zu untersuchen, wurden beide Verfahren durchgeführt.

4.2.1.1 Verfahren I

Aufbauend auf den Ergebnissen der sequentiellen Extraktion (Wasser/Natrium-Pyrophosphat) von Kaiser (2004) wurde ein weiteres sequentielles Extraktions-Verfahren ausgearbeitet. Ziel dieses Verfahrens ist die Einteilung der OBS in:

- eine leicht verlagerbare und mikrobiell umsetzbare Fraktion,
- eine potenziell leicht mikrobiell umsetzbare Fraktion und

- eine stärker gegenüber dem mikrobiellen Abbau geschützte Fraktion.

Für das Verfahren wurde der gesiebte und getrocknete Boden verwendet (siehe Kapitel 4.1.6), aufgrund der besseren Homogenisierbarkeit der Proben und der damit einhergehenden Reproduzierbarkeit des Verfahrens. Eine Entsprechung mit dem Boden *in situ* wird angenommen; Unterschiede können aber aufgrund der im Bodenprofil vorhandenen Sekundärporen (durch die Bodenentwicklung entstandene Poren) und der dadurch entstehenden anderen Befeuchtung des Bodens nicht ausgeschlossen werden. Einen Überblick über die einzelnen Extraktionsschritte im Verfahren I gibt Abb. 4.14.

Wasser-Extraktion

Als leicht verlagerbare und mikrobiell umsetzbare Fraktion wird die kaltwasserextrahierte Fraktion angesehen. Abhängig vom TOC-Gehalt der Probe wurden für Mineralbodenproben 15 oder 30 g trockener Boden mit 75 bzw. 150 ml entionisiertem Wasser vermischt. Bei Proben der organischen Horizonte wurden 4 oder 8 g der Probe (je nach Zersetzungsgrad) mit 40 bzw. 80 ml versetzt, um eine vollständige Bedeckung zu gewährleisten. Die Suspension wurde dann mit Ultraschall (10 J ml^{-1} , Sonorex Super RK 510HTM, Bandelin, Deutschland) behandelt, um ein bei lehmigen und tonigen Proben mögliches künstliches Gefüge als Folge der Siebung wieder aufzubrechen. Die Ultraschallenergie wurde kalibriert, wie von Schmidt et al. (1999a) beschrieben. Im Anschluss an die Ultraschallbehandlung wurde die Suspension bei Raumtemperatur ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) auf einem horizontalen Schüttler (Julabo SW 21TM, Julabo, Deutschland) für 24 Std. bei 140 rpm geschüttelt. Dabei wird angenommen, dass sich nach 24 Std. ein Gleichgewicht zwischen der wässrigen und der festen Phase eingestellt hat. Um ein vorzeitiges Zusetzen des Filters zu vermeiden, wurde die Suspension zentrifugiert (3500 g, 10 min). Der Überstand, welcher etwa 85 % der eingesetzten Wassermenge entspricht, wurde durch einen ausgeglühten Quarzfilter (Porengröße $1 \text{ } \mu\text{m}$, Schleicher and Schuell, Dassel, Deutschland) filtriert. Das Filtrat bildet die kaltwasserextrahierte Fraktion (KWF). Anstelle der häufig benutzten $0,45 \text{ } \mu\text{m}$ Porengröße wurde die $1 \text{ } \mu\text{m}$ Porengröße gewählt, da auch Bodenpartikel $> 0,45 \text{ } \mu\text{m}$ kolloidale Eigenschaften besitzen und daher lange im Wasser verbleiben (Solzustand, Scheffer/Schachtschabel 1998). Nach Kretzschmar et al. (1999) sind Partikel mit einem Äquivalentdurchmesser zwischen 1 nm und $1 \text{ } \mu\text{m}$ als Kolloide anzusehen. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wurde verworfen. Abschließend wurde die KWF mit 37%-iger HCl auf einen pH-Wert < 3 angesäuert, um mögliche Carbonate zu entfernen, und dann gefriergetrocknet.

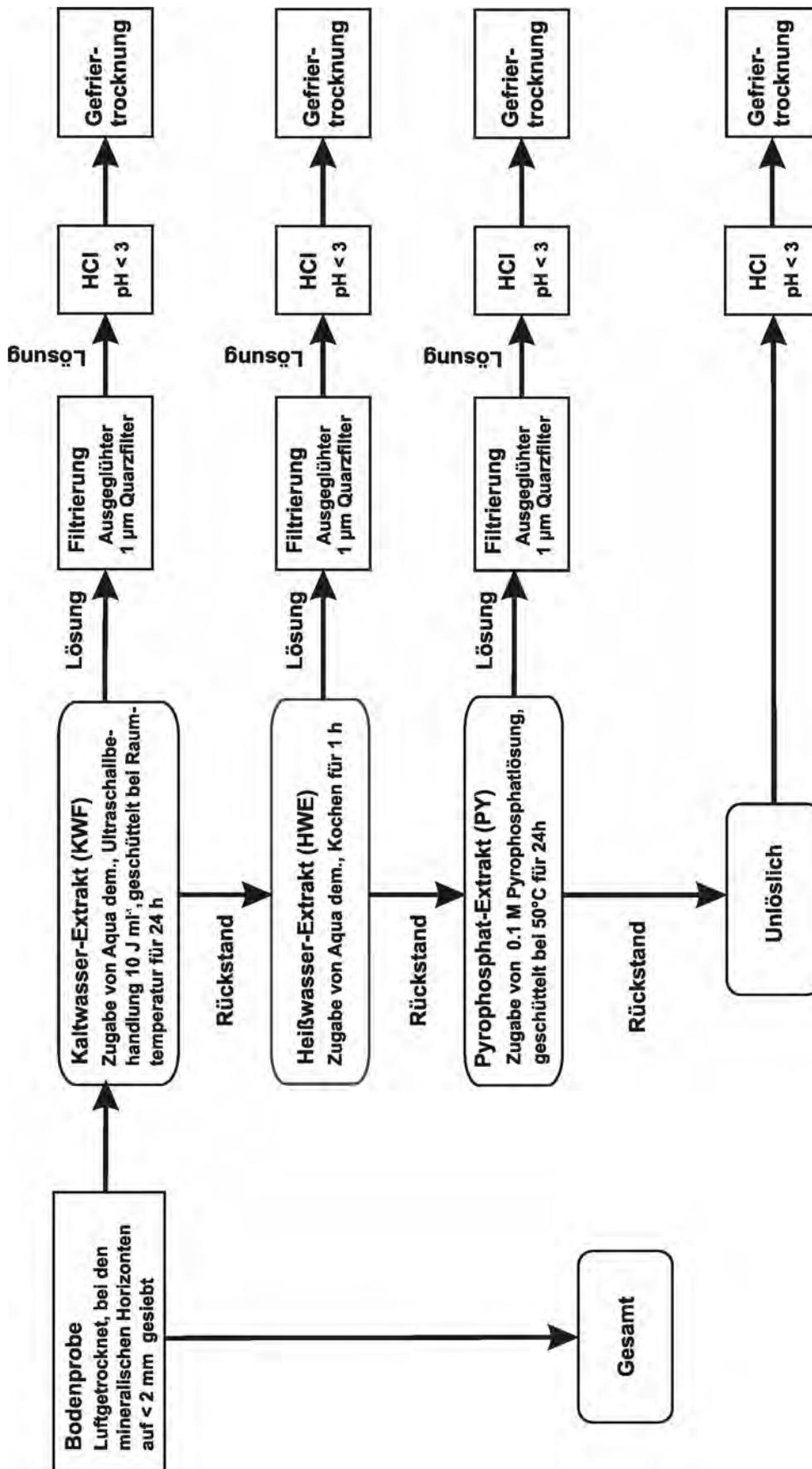


Abb. 4.14: Extraktionsschema der sequentiellen Extraktion im Verfahren I

Für einen Teil der Proben wurde die Wasserextraktion zusätzlich mit einer 1 mM CaCl_2 -Lösung (als ein üblicher Ersatz für Bodenwasser) durchgeführt, um den Einfluss eines salzhaltigen Extraktionsmittels zu untersuchen. Durch die zugesetzten Kationen kann es generell zu einem verstärkten Eintausch der zugesetzten Kationen gegen die Kationen an den Austauschern des Bodens kommen, insbesondere zu einer verstärkten Freisetzung von H^+ - und Al^{3+} -Ionen, und damit auch zur Änderung des pH-Wertes (Herbert und Bertsch 1995). Des Weiteren wird in der Literatur ein Einfluss auf die extrahierte C-Menge durch die verminderte Verfügbarkeit der OBS infolge der flockenden und damit das Gefüge stabilisierenden Wirkung der Ca-Ionen (z.B. Schaumann 2000) sowie durch die Ausfällung von Ca-Humus-Komplexen diskutiert (z.B. Römken et al. 1996).

Ferner wurde der Einfluss der Extraktionsdauer unter normalen Bedingungen bei der Verwendung von entionisiertem Wasser und unter Hemmung der mikrobiellen Aktivität durch Verwendung einer 0,1 M AgNO_3 -Lösung (Russel und Hugo 1994) untersucht. Hierzu wurden 200 g trockener Boden mit 1 l Flüssigkeit versetzt. Aufgrund des großen Volumens bei der Zeitreihenextraktion wurde das Verfahren verändert: Das Schütteln der Suspension wurde durch Rühren – mittels eines glasummantelten Magnetrührers – ersetzt (Abb. 4.15). Weiterhin wurde auf eine Ultraschallbehandlung verzichtet, da durch das Rühren ein schnelles Aufbrechen des künstlichen Gefüges sowie der Aggregate und damit eine vergleichbare Verfügbarkeit der OBS wie nach der Ultraschallbehandlung angenommen wird. Zu verschiedenen Zeiten wurden von der Suspension Aliquoten von anfänglich 100 ml und in weiteren Versuchen 150 ml entnommen, um das Wasser-Boden-Verhältnis in der Suspension konstant zu halten. Die Aliquoten wurden anschließend wie oben beschrieben behandelt.

Heißwasser-Extraktion

Die mikrobielle Biomasse in Böden stellt eine potenziell leicht mikrobiell umsetzbare Fraktion dar, denn die abgestorbenen Mikroorganismen können leicht von anderen Mikroorganismen als Nahrungsquelle genutzt werden (Scheffer/Schachtschabel 1992). Mehrere Studien (Sparling et al. 1998, Schulz 2002, Landgraf et al. 2006) weisen darauf hin, die mikrobielle Biomasse entspricht qualitativ der heißwasserextrahierten Fraktion. Für die Heißwasser-Extraktion wurde in Anlehnung an Leinweber et al. (1995) der nach der Kaltwasserextraktion verbliebene Rückstand bei Mineralproben mit 75 bzw. 150 ml entionisiertem Wasser und bei Proben der organischen Auflage mit 40 bzw. 80 ml versetzt und für 60 min auf 100 °C erhitzt. Die Festphase wurde durch die Zentrifugierung (3500 g, 10 min) von der flüssigen Phase getrennt und der Überstand in gleicher Weise wie zuvor auf 1 μm filtriert. Der Filtrerrückstand wurde verworfen.



Abb. 4.15: Versuchsaufbau des Langzeit-Extraktions-Experimentes

Abschließend wurde das Heißwasserextrakt (HWE) mit 37%-iger HCl auf einen pH-Wert < 3 angesäuert und dann gefriergetrocknet.

Pyrophosphat-Extraktion

Für die Isolierung einer stärker gegen den mikrobiellen Abbau geschützten Fraktion wurde eine Pyrophosphat-Extraktion durchgeführt, in Anlehnung an Bremner und Lees (1947) und Aleksandrova (1960). Mit einer Pyrophosphat-Lösung lässt sich die über polyvalente Kationen an die Mineralphase gebundene OBS extrahieren, welche nach Kaiser (2004) gegenüber der wasserextrahierten Fraktion einen stabilisierten Teil der OBS darstellt. Der nach der Heißwasser-Extraktion verbliebene Rückstand wurde bei Mineralproben mit 75 bzw. 150 ml und bei Proben der organischen Auflage mit 40 bzw. 80 ml einer 0,1 M Na-Pyrophosphat-Lösung versetzt und anschließend auf einem horizontalen Schüttler geschüttelt, wie bei der Kaltwasser-Extraktion. In Anlehnung an Evans (1959) wurde die Extraktion bei 50 °C und mit einer Extraktionsdauer von 24 Std. durchgeführt, um annähernd ein Gleichgewicht zwischen der festen und flüssigen Phase zu erreichen. Die feste Phase der Suspension wurde durch Zentrifugierung (3500 g, 10 min) separiert und der Überstand auf 1 µm filtriert, also wie bei der Wasser-Extraktion. Der Filtrerrückstand wurde verworfen. Abschließend wurde das Pyrophosphat-Extrakt (PY) mit 37%-iger HCl auf einen pH-Wert < 3 angesäuert und dann gefriergetrocknet. Der verbleibende Bodentrückstand wurde ebenfalls angesäuert sowie gefriergetrocknet und bildet die Fraktion „Unlöslich“.

Modifiziertes Verfahren I

Aufgrund des aufgezeigten Einflusses der Ultraschallbehandlung auf den Kolloidgehalt der KWF (siehe Kapitel 5.2.1.1) und des fehlenden Zusammenhangs zwischen dem HWE und der mikrobiellen Biomasse (siehe Kapitel 5.2.1.2) wurde das Verfahren modifiziert (Abb. 4.16):

1. Die Ultraschallbehandlung zu Beginn der Wasserextraktion wurde verworfen,
2. der Heißwasser-Extraktionsschritt ausgelassen,
3. der Filtrerrückstand der Wasserextraktion wurde mit dem Mineralrückstand für die nachfolgende Pyrophosphat-Extraktion vereinigt und
4. der Filtrerrückstand der Pyrophosphat-Fraktion wurde als eigenständige Fraktion erfasst, um eine vollständige Massenbilanz zu ermöglichen.

Um den Einfluss der Filterporengröße auf den C- und ¹⁴C-Gehalt der Wasser-Extrakte zu untersuchen, wurden einige KWF des modifizierten Verfahrens zusätzlich durch einen ausgeglühten 0,45 µm Silberfilter filtriert (Millipore, England).

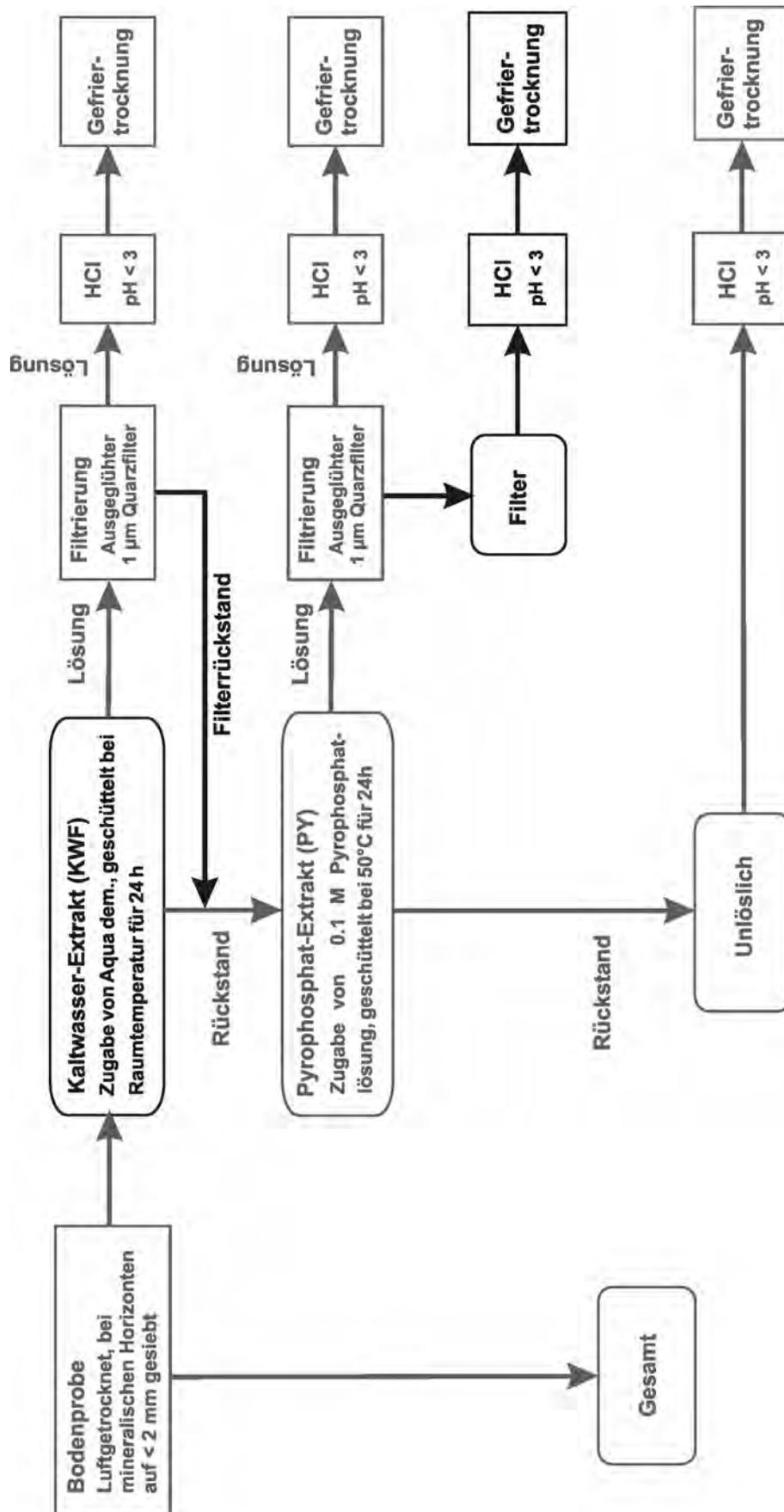


Abb. 4.16: Modifiziertes Extraktionsschema des Verfahrens I. Die veränderten Extraktionsschritte sind in schwarz dargestellt.

4.2.1.2 Verfahren II

Das Verfahren basiert auf der erweiterten sequentiellen Extraktion nach Kaiser und Ellerbrock (2005). Dieses Verfahren wurde entwickelt, um Altersunterschiede zwischen den extrahierbaren Komponenten der freien und in Aggregaten eingeschlossenen und geschützten OBS aufzuzeigen. Die Extraktionsschritte wurden von Jens Habermann, Leibniz-Zentrum für Agrarlandschaftsforschung Müncheberg, durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung findet sich bei Habermann (2008).

Die einzelnen Extraktionsschritte sowie die Abkürzungen der einzelnen Fraktionen (in den Ovalen) spiegelt Abb. 4.17 genau aufgelistet wider. Nach jedem Extraktionsschritt wurde der Ansatz zentrifugiert (1000 g, 35 min), um die Mineralphase von der flüssigen Phase und der partikulären OBS zu trennen. Darüber hinaus wurde der Rückstand nach jeder Extraktion gewaschen: Bei der Extraktion von CW1 und CW4 jeweils 2-mal mit 15 ml entionisiertem Wasser, bei der Extraktion von CW2 und CW3 jeweils 3-mal mit 25 ml entionisiertem Wasser, bei den Pyrophosphat-Extraktionen jeweils 2-mal mit 15 ml 0,1 M Natrium-Pyrophosphat und bei der HCl-Extraktion einmal mit 25 ml entionisiertem Wasser. Die verwendeten Waschflüssigkeiten wurden mit dem jeweiligen Extrakt zu einer Fraktion vereinigt.

Abschließend wurden alle löslichen Fraktionen des Extraktionsverfahrens II gegen entionisiertes Wasser dialysiert (Dialyseschlauch aus Cellulosehydrat, Porengröße: 2,5 bis 3 nm, NADIR™, Roth, Karlsruhe), um Salze zu entfernen. Sowohl der in dem Dialyseschlauch verbleibende Rückstand, welcher als Extrakt bezeichnet wird, als auch der dazugehörige Dialysat wurden gefriergetrocknet. Des Weiteren wurde der nach der Extraktion verbleibende Rückstand gefriergetrocknet und als eigenständige Fraktion erfasst.

Die sequentielle Extraktion nach Verfahren II unterscheidet sich von dem Verfahren I insbesondere durch die weiten Boden-Flüssigkeits-Verhältnisse, die kürzeren Extraktionszeiten, die Extraktion nur bei Raumtemperatur sowie die stärkere Ultraschall-Behandlung – zum Aufbrechen der Makro- und Mikroaggregate statt nur des künstlichen Gefüges. Darüber hinaus unterscheidet sich die gewählte Filterporengröße zum Filtrieren der Extrakte im Verfahren II (0,45 µm) von dem im Verfahren I (1 µm) ebenso wie auch die weitere Behandlung der Extrakte. So ist eine Kontamination der Extrakte mit C aus dem Dialyseschlauch als auch das Auftreten von Carbonaten in den Wasserextrakten aufgrund der fehlenden Ansäuerung im Verfahren II

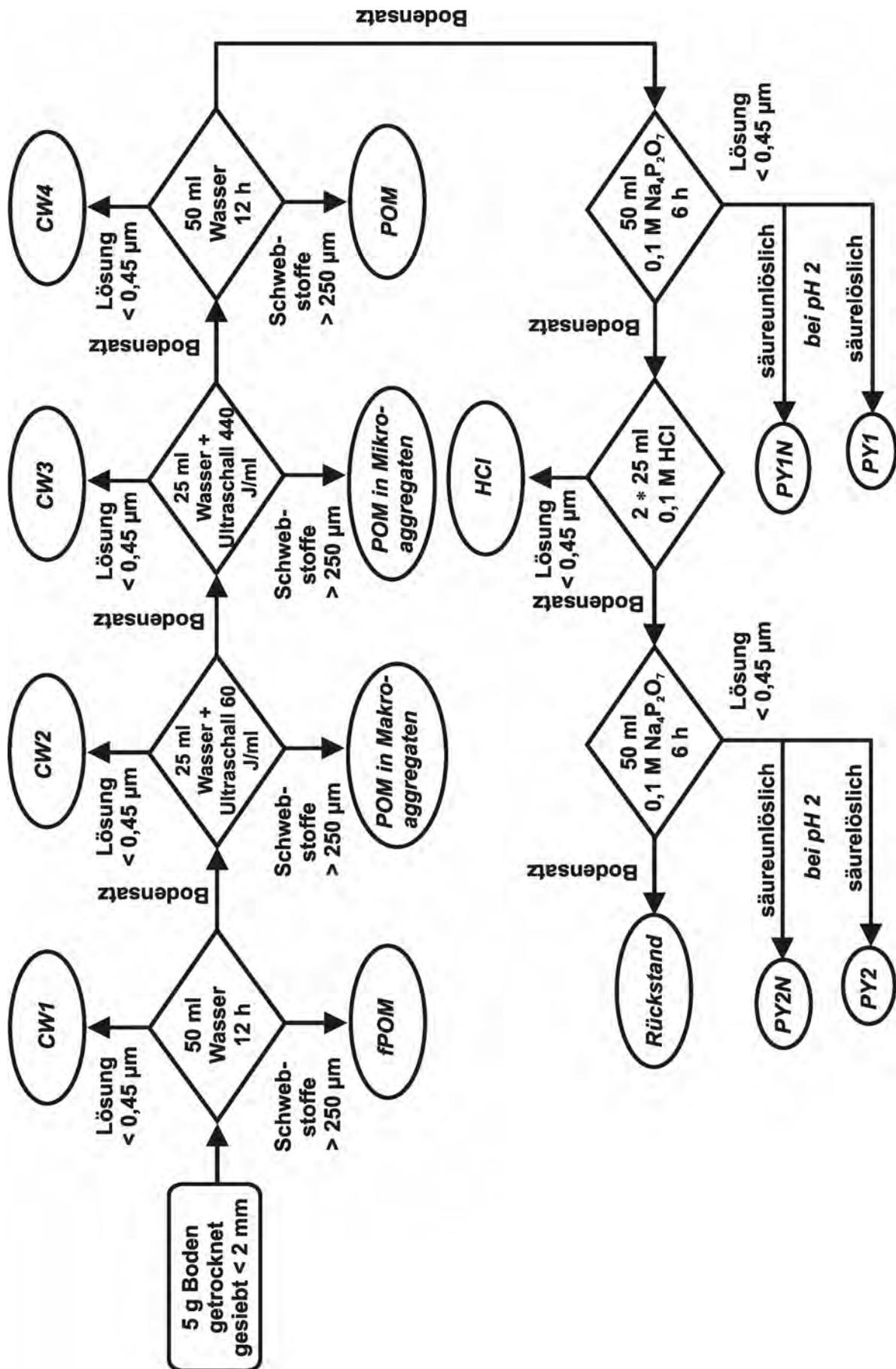


Abb. 4.17: Extraktionsschema der sequentiellen Extraktion im Verfahren II

möglich. Des Weiteren wird die OBS mit einem Äquivalentdurchmesser zwischen $0,45 \mu\text{m}$ und $250 \mu\text{m}$ durch keine Fraktion im Verfahren II erfasst.

4.2.2 Säure-Lauge-Säure Extraktion

Aus den Bodenproben isolierte Holzkohlen wurden für die ^{14}C -AMS-Messung durch eine Säure-Lauge-Säure-Extraktion (SLS) chemisch aufbereitet. Die SLS-Extraktion ist eine Standardmethode in der ^{14}C -Datierung, um C-Kontaminationen aus organischen Proben zu entfernen (Grootes et al. 2004), und entspricht der klassischen Humus-Fraktionierung in Fulvo-, Huminsäuren und Humine (vgl. Kononova 1966, Stevenson 1994). Die einzelnen Extraktionsschritte sind in Abb. 4.18 ausführlich dargestellt.

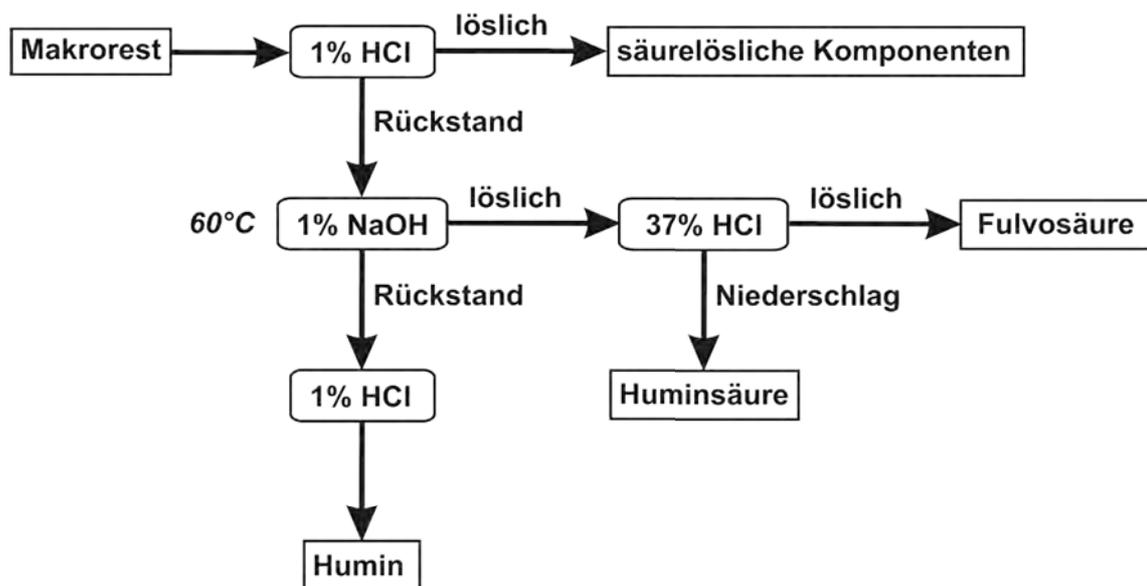


Abb. 4.18: Schema der Säure-Lauge-Säure-Extraktion

Da es durch die Behandlung mit NaOH zu einem chemischen Umbau der extrahierten Komponenten kommt (MacCarthy 2001, Brinkmann et al. 2003), wird die SLS-Extraktion in dieser Arbeit nicht zur Fraktionierung der OBS verwendet. Darüber hinaus kann die Humin-Fraktion nach Untersuchungen von Stevenson und Cole (1999) durch Huminsäuren verunreinigt sein, wenn diese stark an die Mineralphase gebunden sind. Erfahrungen des Leibniz-Labors aufgrund wiederholter Extraktionen zeigen jedoch, diese Verunreinigungen sind in der Regel vernachlässigbar klein.

4.2.3 Partielle Degradation der organischen Substanz

Innerhalb des DFG-Schwerpunktprogramms wurden von verschiedenen Arbeitsgemeinschaften unterschiedliche chemische Degradationsmethoden zur Fraktionierung der OBS untersucht. Im Rahmen der Zusammenarbeit werden in dieser Arbeit die chemischen Fraktionen der Arbeitsgruppe an der Universität Göttingen hinsichtlich ihres ^{14}C -Gehaltes analysiert und diskutiert. Die Ausführung der chemischen Fraktionierungsmethoden erfolgte durch Mirjam Helfrich, Universität Göttingen.

Die partielle chemische Degradation der OBS – zur Gewinnung eines stabilisierten C Pools – erfolgte durch unterschiedliche Oxidationsmittel, eine schrittweise Hydrolyse oder durch eine zusätzliche Demineralisierung und den damit verbundenen Verlust von mineralgeschütztem C. Vor der chemischen Degradation wurde die partikuläre organische Substanz aus den Proben entfernt, mittels Dichtefraktionierung mit Natrium-Polywolframat eingestellt auf eine Dichte von $1,8 \text{ g cm}^{-3}$ (John et al. 2005). Dies geschah, um die überwiegend junge, mikrobiell leicht umsetzbare partikuläre organische Substanz zu entfernen (Trumbore und Zheng 1996, Six et al. 2001, John et al. 2005), welche teilweise nicht durch die chemische Behandlung angegriffen wird, wie Behandlungen mit Wasserstoffperoxid oder durch Hydrolyse gezeigt haben (Leavitt et al. 1996, v. Lützow et al. 2006). Für die Dichtefraktionierung wurden 10 g trockener Boden zusammen mit zehn Glaskugeln (Durchmesser 5 mm) in ein Zentrifugenglas gefüllt und mit Natrium-Polywolframat auf 40 ml aufgefüllt. Die Suspension wurde bei 80 U/min 16 Std. lang geschüttelt, um die Aggregate aufzubrechen. Dann wurde sie zentrifugiert (3500 g, 1 Std.) und der Überstand anschließend abdekantiert. Der verbleibende Rückstand wurde 3-mal mit 40 ml entionisiertem Wasser gewaschen und abschließend gefriergetrocknet.

An den Hallenser Proben wurde zusätzlich die Oxidation mit Wasserstoffperoxid und Natriumpersulfat ohne vorherige Dichtentrennung durchgeführt, um den Einfluss der Oxidationsmittel auf den fossilen C zu untersuchen, da dieser überwiegend in der Dichtefraktion $< 1,8 \text{ g cm}^{-3}$ zusammen mit der jungen partikulären Substanz auftritt (siehe Kapitel 5.4.1).

Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Die Oxidation mit Wasserstoffperoxid basiert auf dem Verfahren von Plante et al. (2004). Anstelle des 30%-igen H_2O_2 bei Plante et al. (2004) wurde jedoch nur 10%-iges H_2O_2 verwendet, da bei der höheren Konzentration auch eine teilweise Oxidation der mikrobiell resistenten C-Fraktion vermutet wird. 1 g trockener Boden wurde mit 10 ml entionisiertem Wasser

angefeuchtet. Anschließend wurden 90 ml 10%-iger H_2O_2 zugegeben und die Suspension mit einem glasummantelten Rührkern bei 50 °C und für 168 Std. gerührt, da eine längere Reaktionszeit zu keiner weiteren signifikanten C-Abnahme führt (vgl. Plante et al. 2004). Die Probe wurde zentrifugiert (2500 g, 5 min) und die Tonfraktion durch Zugabe von 0,5 M AlCl_3 gefällt. Abschließend wurde die Probe dreimal mit je 40 ml entionisiertem Wasser gewaschen und dann gefriergetrocknet.

Nasse Oxidation mit Natriumpersulfat

Für die nasse Oxidation mit Natriumpersulfat wurde die Methode von Menegatti et al. (1999) verwendet. 0,5 g trockener Boden wurden mit 250 ml entionisiertem Wasser und mit Hilfe von Ultraschall (Ultraschallsonde Branson 450D, 440 J ml^{-1}) dispergiert. Anschließend wurden 20 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und als Puffer 22 g NaHCO_3 hinzugegeben. Die Suspension wurde mit einem Magnetrührer bei 80 °C für 48 Std. gerührt, da Reaktionszeiten > 48 Std. zu keiner weiteren signifikanten Oxidation der OBS führen (vgl. Eusterhues et al. 2003). Im Anschluss daran wurde die Probe zweimal mit 40 ml entionisiertem Wasser gewaschen. Zur Entfernung der noch verbleibenden Carbonate aus dem Puffer wurden anschließend 20 ml 0,01 M HCl hinzugegeben. Abschließend wurde die Probe mit entionisiertem Wasser bis auf pH 7 gewaschen und dann gefriergetrocknet.

Schrittweise Hydrolyse

Die schrittweise Hydrolyse basiert auf dem Verfahren von Poirier et al. (2003). Vor der eigentlichen Hydrolyse wurde die Probe (1,5 g trockener Boden) mit 40 ml 0,1 M NaOH 1 Std. im Wasserbad bei 100 °C versetzt, um Humin- und Fulvosäuren zu extrahieren und diese als Überstand zu entfernen. Die Probe wurde dann bei 100 °C in einem geschlossenen System unter Verwendung von Trifluoressigsäure und Salzsäure hydrolysiert. Die Hydrolyse erfolgte dabei schrittweise durch die Zugabe von jeweils 4,5 ml Säure je Hydrolyseschritt von zuerst Trifluoressigsäure und anschließend Salzsäure, mit jeweils ansteigender Konzentration (2, 4 und 6 N) und Reaktionszeit (2, 4, 8, 16 und 24 Std.). Durch die schrittweise Hydrolyse mit zuerst Trifluoressigsäure und anschließend Salzsäure soll der nicht-enzymatische Umbau von Proteinen und Polysacchariden durch die Salzsäure (Maillard-Reaktion) zu hetero-zyklischen Produkten, welche ein anderes Lösungsverhalten aufweisen, und damit eine mögliche Artefakt-Bildung verhindert werden (vgl. Poirier et al. 2003). Nach jedem Hydrolyseschritt wurde die Probe mit 40 ml entionisiertem Wasser gewaschen. Abweichend hiervon wurde nach der letzten Hydrolyse die Probe 5-mal mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann gefriergetrocknet.

Oxidation mit Natriumhypochlorit

Die Oxidation mit Natriumhypochlorit erfolgte nach Mikutta et al. (2006). 5 g trockener Boden wurden mit 50 ml 6%-iger NaOCl-Lösung (gepuffert auf pH 8) versetzt und für 6 Std. bei 25 °C zur Reaktion gebracht. Diese Behandlung mit NaOCl wurde zweimal wiederholt. Dies geschah unter der Annahme, dass weitere Behandlungsdurchgänge zu keiner weiteren signifikanten C-Abnahme führen würden (vgl. Mikutta et al. 2006). Die Probe wurde im Anschluss zentrifugiert (2500 g, 5 min), dekantiert und jeweils 2-mal mit 50 ml 1 M NaCl-Lösung und entionisiertem Wasser gewaschen. Die Überstände wurden verworfen. Abschließend wurde die Probe gegen entionisiertes Wasser solange dialysiert (Dialyseschlauch Medicell International, England, 12-14 kDa, regenerierte Zellulose), bis die elektrische Leitfähigkeit $< 40 \mu\text{S cm}^{-1}$ war, und dann gefriergetrocknet.

Demineralisierung mit Flußsäure

Der NaOCl-resistente Rückstand wurde in Anlehnung an Mikutta et al. (2006) mit Flußsäure (HF) versetzt, um die mineral-gebundene OBS zu entfernen. Da alle Minerale außer Quarz und Muskovit durch die HF-Behandlung aufgelöst werden, wird die NaOCl-resistente und HF-unlösliche OBS als rekalzitranant angesehen (vgl. Mikutta et al. 2006).

Eine Teilprobe (3 g) der mit NaOCl behandelten Probe wurde mit 20 ml 10%-iger HF versetzt und 20 min lang geschüttelt. Die Probe wurde dann zentrifugiert (2500 g, 10 min) und der Überstand verworfen. Die Behandlung mit HF wurde dreimal wiederholt. Abschließend wurde der Rückstand 5-mal mit je 20 ml entionisiertem Wasser gewaschen und dann gefriergetrocknet.

4.2.4 Extraktion pedogener Oxide

Die Extraktion amorpher und kristalliner Fe-/Al- und Mn-Oxide/Hydroxide erfolgte in Anlehnung an Mehra und Jackson (1960), um den Gehalt dieser – als ein Maß für die stark sorbierende und damit OBS stabilisierende Mineralphase – zu bestimmen (vgl. Kapitel 2.3). 2 g lufttrockener Boden wurden mit 40 ml 0,3 M Natrium-Citrat und 5ml 1 M NaHCO_3 bei etwa 75 °C unter starkem Rühren erhitzt. 1 g Natrium-Dithionit wurde unter starkem Rühren zur Suspension gegeben und weitere 15 min erhitzt. Die Suspension wurde zentrifugiert (2500 g, 5 min) und der Überstand abdekantiert. Der Extraktionsschritt wurde einmal wiederholt, anschließend wurde mit 10 ml 0,1 N MgSO_4 nachgewaschen und das klare Zentrifugat mit den Dithionit-Citrat-Extrakten vereinigt.

4.3 Physikalische Fraktionierungsmethoden

4.3.1 Kombinierte Aggregat-/Dichtefraktionierung

Für die kombinierte Aggregat-/Dichtefraktionierung (Abb. 4.19) wurde der getrocknete, aber ungesiebte Boden zunächst in verschiedene wasserstabile Aggregatgrößenklassen aufgetrennt, welche anschließend durch die Dichtefraktionierung in mineralische und partikuläre organische Bestandteile aufgetrennt wurden. Die Fraktionierung wurde von Bettina John, Universität Göttingen, durchgeführt. Details zu der Aggregat- und der Dichtefraktionierung finden sich bei Yamashita et al. (2006).

Für die Auftrennung in wasserstabile Aggregatklassen wurden die Methoden von Puget et al. (2000) und Six et al. (1998) kombiniert. 100 g trockener Boden wurden auf ein 2000 μm -Sieb aufgebracht, das 10 min in entionisiertes Wasser zum Wiederbefeuchten des Bodens gestellt wurde. Das Sieb wurde anschließend etwa 50-mal leicht auf und ab bewegt, um die Aggregate $> 2000 \mu\text{m}$ zu erhalten. Nach Entfernung der $> 2000 \mu\text{m}$ Aggregate wurde der Siebvorgang mit einem 1000 μm -, 250 μm - bzw. einem 53 μm -Sieb wiederholt, um die nächstkleinere Aggregatgrößenklasse zu erhalten. Die Ausfällung der $< 53 \mu\text{m}$ Fraktion erfolgte durch die Zugabe einer 0,5 M AlCl_3 -Lösung. Der nach der Ausfällung verbleibende Überstand, d. h. die wasserlösliche Fraktion, wurde verworfen. Alle Aggregatgrößenklassen wurden luftgetrocknet.

Die anschließende Dichtefraktionierung basiert auf der Methode von Golchin et al. (1994b). Dabei wird die Fraktion mit einem Durchmesser $> 0,45 \mu\text{m}$ und einer Dichte $< 2,0 \text{ g cm}^{-3}$ als partikuläre organische Substanz definiert. 10 g der jeweiligen Aggregatgröße wurden in 40 ml Natrium-Polywolframat mit einer Dichte von $1,6 \text{ g cm}^{-3}$ dispergiert und leicht geschüttelt. Zur Abtrennung der freien partikulären organischen Substanz ($\text{fPOM}_{<1,6}$) wurde die Suspension mit 5100 g für eine Stunde zentrifugiert und der Überstand auf $0,45 \mu\text{m}$ filtriert. Der im Zentrifugenglas verbleibende Rückstand wurde erneut in Natrium-Polywolframat (eingestellt auf eine Dichte von $1,6 \text{ g cm}^{-3}$) dispergiert und durch 16-stündiges Schütteln mit zehn Glaskugeln (Durchmesser 5 mm) disaggregiert. Nach der Disaggregation wurde diese Suspension zentrifugiert (5100 g, 1 Std.) und die in den Aggregaten eingeschlossene organische Substanz mit einer Dichte $< 1,6 \text{ g cm}^{-3}$ ($\text{oPOM}_{<1,6}$) durch Filtrierung ($0,45 \mu\text{m}$) des Überstands gewonnen. Der Rückstand wurde mit 40 ml Natrium-Polywolframat (eingestellt auf eine Dichte von $2,0 \text{ g cm}^{-3}$) in Suspension gebracht und für 10 min auf einem Kreisschüttler bei 100 Umdrehungen pro Minute geschüttelt. Nach der Zentrifugierung (5100 g, 1 Std.) wurde die oPOM -Fraktion mit

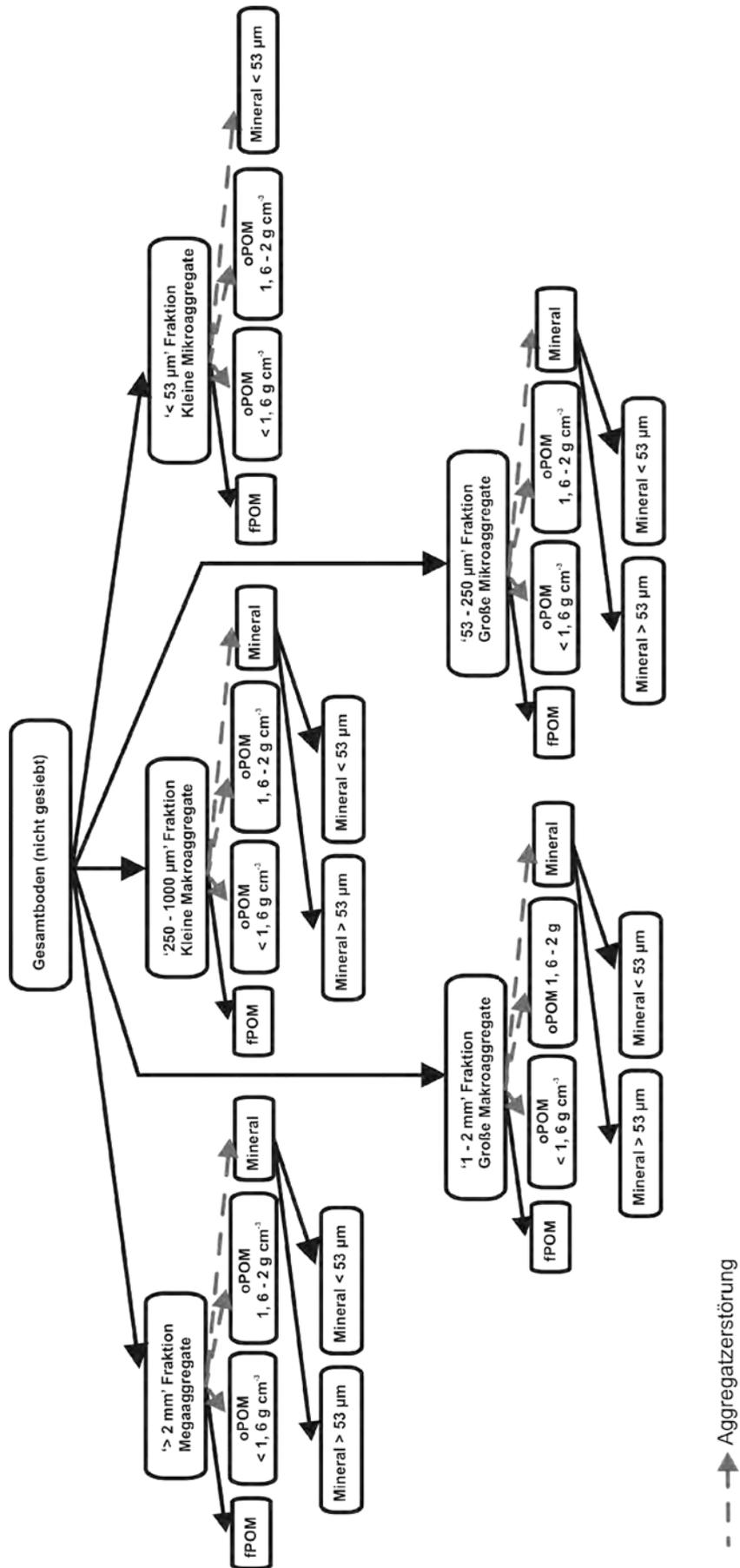


Abb. 4.19: Schema der kombinierten Aggregat-/Dichtefraktionierung nach Yamashita et al. (2006)

einer Dichte von $1,6\text{-}2\text{ g cm}^{-3}$ (oPOM_{1,6-2}) durch Filtration ($0,45\text{ }\mu\text{m}$) des Überstands gewonnen. Der verbleibende Rückstand wurde dreimal mit entionisiertem Wasser gewaschen, zentrifugiert (5100 g , 20 min) und der Überstand verworfen, um den Rückstand von der Trennflüssigkeit zu reinigen. Der verbleibende Rückstand wird als Mineralfraktion bezeichnet. Die Mineralfraktion aller Aggregatgrößenklassen, außer der Klasse $< 53\text{ }\mu\text{m}$, wurde durch Nasssiebung mit einem $53\text{ }\mu\text{m}$ -Sieb in zwei Partikelgrößenklassen (Mineral_{<53}, Mineral_{>53}) aufgetrennt. Alle Fraktionen wurden abschließend bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ofengetrocknet.

4.3.2 Partikelgrößenfraktionierung

Die Partikelgrößenfraktionierung wurde in Anlehnung an die Methode von John (2003) durchgeführt. 125 g Boden wurden mit entionisiertem Wasser in einem Boden-Wasser-Verhältnis von $1:5$ gemischt und die Suspension zum Aufbrechen der Makroaggregate mit einer Ultraschallenergie von 60 J ml^{-1} beschallt (Ultraschallsonde Branson 450D), wie von North et al. (1976) sowie Amelung et al. (1998) vorgeschlagen. Die Sonotrode wurde kalibriert, wie von Schmidt et al. (1999a) beschrieben. Die Erwärmung der Suspension durch die Ultraschall-Behandlung wurde auf maximal $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ begrenzt. Dies geschah durch ein äußeres Kühlwasser-System. Zur sprachlichen Vereinfachung werden die Partikelgrößenklassen im Nachfolgenden durch die äquivalenten Korngrößenklassen ersetzt: Die angegebenen Korngrößenklassen beinhalten demnach auch partikuläre organische Substanz mit gleichem Durchmesser. Die Grob- und Mittelsand-Fraktion ($2000\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$, gS+mS) wurde durch Nasssiebung abgetrennt. Die verbleibende Fraktion wurde ein zweites Mal mit 440 J ml^{-1} beschallt, um die Mikroaggregate aufzubrechen. Durch die zweigeteilte Ultraschall-Behandlung und die Entfernung der gS+mS-Fraktion soll nach Untersuchungen von Amelung und Zech (1999) das Zerkleinern und damit die Umverteilung von großer partikulärer organischer Substanz ($>200\text{ }\mu\text{m}$) auf andere Größenklassen verhindert werden. Die Feinsand-Fraktion ($200\text{-}63\text{ }\mu\text{m}$, fS) wurde durch eine erneute Nasssiebung gewonnen. Für die anschließende Trennung der Schluff- (U) und Ton-Fraktion (T) wurde die verbliebene Suspension zentrifugiert (Kühlzentrifuge Sigma 6K15, Osterode am Harz). Für die Zentrifugierung wurde die Probe in vier Teilproben aufgeteilt, entsprechend dem Fassungsvermögen des Rotors. Unter der Vernachlässigung der Diffusion und der Annahme von kugelförmigen Partikeln kann die Zentrifugationszeit in Anlehnung an das Stokes'sche Gesetz wie folgt berechnet werden (Svedberg und Pedersen 1940):

$$t = \frac{9 \eta \ln \left(\frac{x_t}{x_0} \right)}{2 (\rho_{\text{Partikel}} - \rho_{\text{Wasser}}) \pi^2 d^2 (U/60)^2} \quad (\text{Gleichung 4.1})$$

U ist die Umdrehungsgeschwindigkeit [$U \text{ min}^{-1}$], η die dynamische Viskosität des Wassers [$\text{Pa} \cdot \text{s}$], x_0 bzw. x_t der Abstand zwischen Rotorachse und Partikel zum Beginn bzw. zum Ende der Zentrifugierung [m], d der Durchmesser der Partikel [m] sowie ρ_{Partikel} und ρ_{Wasser} die Dichte der Partikel bzw. des Wassers [kg m^{-3}].

Für die Sedimentation des Schluffs ergibt sich bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 2500 $U \text{ min}^{-1}$ sowie unter Annahme eines Äquivalentdurchmessers des Tones von $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ und einer Dichte des Tones von 2500 kg m^{-3} eine Zentrifugationszeit von 30 s. Für eine vollständige Trennung der T- und U-Fraktion waren etwa 10 Zentrifugationsläufe notwendig. Nach jedem Zentrifugationslauf wurde der Überstand abdekantiert und der Rückstand mit entionisiertem Wasser resuspendiert. Die Tonfraktion wurde durch die Zugabe von 0,5 M AlCl_3 aus dem gesammelten Überstand ausgefällt.

Alle Partikelgrößenfraktionen und der verbliebene Überstand wurden mit 37%-iger HCl auf einen pH-Wert < 3 angesäuert, um mögliche Carbonate zu entfernen. Anschließend wurde alle Fraktionen gefriergetrocknet.

4.3.3 Fraktionierung der Kaltwasserextrakte

Die Auftrennung von Bodenwasser-Extrakten in eine kolloidale und eine gelöste ($< 17 \text{ nm}$) Fraktion erfolgte mittels Hochgeschwindigkeits-Zentrifugierung (Sorvall RC 28S mit Rotor SS-34). 300 ml Bodenwasser-Extrakt gemäß der modifizierten Methode I (siehe Kapitel 4.2.1.1, nicht angesäuert) wurden entsprechend des Fassungsvermögens auf zwölf Zentrifugengläser aus Polycarbonat verteilt und zentrifugiert (47.800 g, 50 min), bei einer maximalen Erwärmung auf $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei Annahme von kugelförmigen Teilchen lässt sich die Ausschlussgrenze (*cut-off*) nach Gleichung 4.1 berechnen. Unter der Annahme einer Dichte der Teilchen von 4300 kg m^{-3} , wobei dieser Wert der mittleren Dichte von Goethit entspricht, und der gegebenen Geometrie des Rotors ($x_0 = 0,035 \text{ m}$; $x_t = 0,068 \text{ m}$) ergibt sich bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit $U = 20.000 \text{ min}^{-1}$ ein *cut-off* von 17 nm. Anschließend wurde der Überstand vorsichtig abpipettiert, um eine Resuspension der kolloidalen Partikel zu verhindern. Um die Kontamination der

kolloidalen Fraktion durch die gelöste Fraktion zu verringern, wurden der Rückstand mit 10 ml entionisiertem Wasser resuspendiert und erneut 50 min lang zentrifugiert. Der Überstand wurde wiederum abpipettiert und mit dem Überstand des ersten Zentrifugationslaufs zur gelösten Fraktion vereinigt.

Die kolloidale und die gelöste Fraktion wurden mit 37%-iger HCl auf einen pH < 3 angesäuert und für die weiteren Analysen teilweise gefriergetrocknet.

4.3.4 Isolierung von Fe-Mn-Konkretionen

Fe-Mn-Konkretionen wurden unter dem Mikroskop aus den gesiebten Bodenproben bzw. aus den Siebresten (Boden > 2 mm) per Hand separiert. Im Anschluss daran wurden die Konkretionen mit entionisiertem Wasser versetzt, von anhaftenden mineralischen Bestandteilen im Ultraschallbad (20 J ml⁻¹) getrennt, mehrfach mit entionisiertem Wasser gespült und bei 60 °C getrocknet. Zum Schluss wurden die Konkretionen gemörsert, zur Entfernung von Carbonaten mit 37%-iger HCl angesäuert auf einen pH-Wert < 1 und gefriergetrocknet.

4.4 Physikalische, chemische und biologische Kennwerte

4.4.1 pH-Wert

Der pH-Wert der Bodenproben wurde nach DIN ISO 10390 (1997) mit einer Glaselektrode (Schott Lab 850) in einer 0,01 M CaCl₂-Lösung gemessen. Abweichend von dieser Vorschrift wurde der pH-Wert der organischen Auflagenhorizonte bei einem Boden-Wasser-Verhältnis von 1:10 gemessen.

Darüber hinaus wurde der pH-Wert der Bodenwasser-Extrakte (siehe Kapitel 4.2.1.1) bei Verwendung von entionisiertem Wasser, bei der Zugabe von AgNO₃ und der Verwendung einer CaCl₂-Lösung mit einer Glaselektrode bestimmt.

4.4.2 Metallgehalte

Die Bestimmung der Fe- und Al-Gehalte der Bodenwasser-Extrakte, DOM-Proben und der nach der Dithionit-Citrat-Methode extrahierten pedogenen Oxide erfolgte mittels plasma-induzierter optischer Emissions-Spektrometrie (ICP-OES, Spectro Ciros CCD SOP). Vor der Messung

wurden die Proben mit 2%-iger doppelt destillierter HNO_3 entsprechend ihrer Metallgehalte in unterschiedlichen Verhältnissen (1:2 bis 1:50) verdünnt. Jeder Messdurchgang bestand aus fünf Einzelmessungen, wobei die maximale Abweichung zwischen den Einzelmessungen 2% betrug. Für die Bestimmung des Fe-Gehaltes wurde nur die Fe-Spektrallinie bei 259,94 nm herangezogen. Die Analyse wurde von der Arbeitsgruppe von Carl-Dieter Garbe-Schönberg am Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel, durchgeführt.

Getrocknete Extrakte wurden für die Messung mittels ICP-OES erneut gelöst, in Anlehnung an Garbe-Schönberg (1993). 50 mg des Extraktes bzw. das gesamte Extrakt – bei einer Gesamtmenge < 50 mg – wurden mit 100 μl entionisiertem Wasser befeuchtet. Die Suspension wurde mit 500 μl bzw. 100 μl 1 M HNO_3 , 1500 μl bzw. 400 μl 37%-iger HCl und 2000 μl bzw. 500 μl 1 M HF versetzt und 12 Std. im geschlossenen System auf 160 °C erhitzt. Nach Zugabe von 250 μl bzw. 40 μl 1 M HClO_4 wurde die Suspension bei 180 °C eingedampft. Das eingedampfte Extrakt wurde mit 5000 μl bzw. 2000 μl 33%-iger HNO_3 2 Std. lang gekocht. Anschließend wurde es mit 2%-iger HNO_3 aufgenommen und verdünnt, wie es oben bereits beschrieben wurde.

4.4.3 Mikrobielle Biomasse

Die mikrobielle Biomasse des Bodens in Form des mikrobiellen C wurde mit der Chloroform-Fumigations-Extraktionsmethode nach Jörgensen (1995a, b) bestimmt. Die Extraktion wurde von Mirjam Helfrich, Universität Göttingen, durchgeführt. 15 g lufttrockener Boden wurden mit 80 ml ethanolfreiem CHCl_3 24 Stunden in einem Exsikkator fumigiert, d. h. im geschlossenen Exsikkator begast. Anschließend wurde der C mit 60 ml 0,5 M K_2SO_4 extrahiert. Daneben wurde von einer Vergleichsprobe (15 g) der C in gleicher Weise extrahiert. Die Differenz zwischen beiden C-Gehalten ergibt den Gehalt des mikrobiell gebundenen und K_2SO_4 -löslichen C pro Menge Trockenboden. Zur Ermittlung der insgesamt mikrobiell gebundenen Menge an C (C_{mic}) wurde abschließend der ermittelte C-Gehalt mit einem Korrekturfaktor k multipliziert, da nicht die gesamte mikrobielle Biomasse mit K_2SO_4 extrahiert wird. Dieser Korrekturfaktor k kann nach Untersuchungen von Jörgensen (1996) für einzelne Böden Werte zwischen 1,75 und 2,85 annehmen. In dieser Arbeit wird jedoch einheitlich der mittlere Korrekturfaktor $k=2,22$ nach Jörgensen (1995b, 1996) verwendet.

4.4.4 Mikrobielle Aktivität

Die Bestimmung der mikrobiellen Aktivität bei der Kaltwasserextraktion (Kapitel 4.2.1.1) mit und ohne Zugabe von AgNO_3 erfolgte durch die Bestimmung des *adenylate energy charge* (AEC) in Anlehnung an Jörgensen und Raubuch (2005). Die Bestimmung (drei Wiederholungen) wurde von der Arbeitsgruppe Rainer Georg Jörgensen, Universität Kassel, durchgeführt. Abweichend von der ursprünglichen Methode wurden 5 g lufttrockener Boden zuerst mit 25 ml 0,1 M AgNO_3 - bzw. 0,01 M CaCl_2 -Lösung gemischt und 2 Stunden mit einem Magnetrührer gemischt. Die Bodensuspension wurde zentrifugiert (3500 g, 10 min) und der Überstand abdekantiert. Im Anschluss daran erfolgte die Bestimmung des AEC, wie bei Jörgensen und Raubuch (2005) beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung findet sich ebenda.

Die Zellmembranen wurden durch die Zugabe von Dimethylsulfoxid unter gleichzeitiger Hinzugabe des Ethylendiamintetraacetat-Phosphat-Puffers zerstört und die Bodenadenylate durch Benzalkoniumchlorid nachfolgend freigesetzt. Nach Filtration der Suspension (0,45 μm -Membranfilter) und Derivatisierung der Adenylate durch Chloracetaldehyd wurden die Gehalte der Adenylate mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) bestimmt. Aus den Gehalten wurde abschließend der AEC nach Atkinson und Walton (1967) berechnet.

4.4.5 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der Bodenwasser-Extrakte wurde mit einem Konduktometer (WTW LF340) bei 25 °C Flüssigkeitstemperatur gemessen. Aus der elektrischen Leitfähigkeit kann mithilfe eines Umrechnungsfaktors der Salzgehalt (Total Dissolved Solids, TDS) der Extrakte errechnet werden, wenn die genaue Zusammensetzung der Ionen bekannt ist. Da in Bodenlösungen ackerbaulich genutzter Böden Ca^{2+} und HCO_3^- zu den am häufigsten vorkommenden Ionen gehören (vgl. Scheffer/Schachtschabel 1998), wird in dieser Arbeit der Umrechnungsfaktor für Calciumhydrogencarbonat nach Täsch (1987, zitiert in Aeschbach-Hertig 1994) verwendet, wonach 1 $\mu\text{S cm}^{-1}$ einem Salzgehalt von 0,87 mg l^{-1} entspricht.

4.5 Mikroskopische Aufnahmen

Lichtmikroskopische Aufnahmen von einzelnen OBS-Fractionen wurden mit Hilfe eines Auflichtmikroskops (Olympus SZX-TBI) bei unterschiedlichen Vergrößerungen durchgeführt. Darüber hinaus wurden polarisationsmikroskopische Aufnahmen an Dünnschliffen der Fe-Mn-Konkretionen durchgeführt. Die Herstellung der Dünnschliffe erfolgte durch die Firma Thomas Beckmann, Lagesbüttel. Eine detaillierte Beschreibung der Dünnschliff-Herstellung findet sich bei Beckmann (1997). Die separierten Konkretionen wurden in dem Polyesterharz „Vestopal 160“ (in Verbindung mit dem Katalysator Cyclohexanonperoxid und einem Co-Beschleuniger) getränkt und im Exsikkator ausgehärtet. Anschließend wurde der Anschliff auf einer Scheibe mithilfe eines lose aufgetragenen und in Suspension befindlichen Schleifmittels mit abnehmender Körnigkeit geschliffen (geläppt) und mit Diamantpaste (Körnung 1 μm) poliert. Der Anschliff wurde auf einen Glasobjektträger geklebt und anschließend erneut geläppt und poliert (wie oben beschrieben), bis eine Dicke des Schliffs von 20 μm erreicht war. Auf eine abschließende Abdeckung des Dünnschliffs mit einer Glasplatte wurde verzichtet. Die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen (Gerät: Leica OrthoPlus Pol) bei unterschiedlichen Vergrößerungen wurden durchgeführt von Thomas Poetsch, Hamburg.

Weiterhin wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM, Gerät: CamScan-CS-44) von Glührückständen (10 Std., 900 °C) einzelner Bodenproben durchgeführt. Für die Präparation wurden die Glührückstände auf einen Aluminiumhalter (Durchmesser 12 mm) geklebt und mit einer Mischung aus Gold und Palladium besputtert (Gerät: EMITECH K550). Im Rahmen der REM-Aufnahmen erfolgte zusätzlich die Bestimmung der Elementzusammensetzung der Proben mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX). Präparation und REM/EDX-Aufnahmen wurden am Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel, Abteilung Geologie, durchgeführt.

4.6 AMS ^{14}C -Messung

4.6.1 Verbrennung und Herstellung der Graphit-Targets

Die für die Verbrennung notwendigen Quarzampullen wurden vor Gebrauch mit 1 %-iger Phosphorsäure behandelt (mindestens 10 Std.), um etwaige Kontaminationen durch anhaftende Carbonate zu unterbinden, und anschließend mit entionisiertem Wasser mehrfach gespült. Darüber hinaus wurden die Quarzampullen wie auch das ebenfalls für die Verbrennung benötigte Kupferoxid sowie die Silberwolle vor Gebrauch bei 900 °C für 4 Std. ausgeglüht, um jegliche C-Kontamination zu unterbinden.

Die trockenen Bodenproben, Extrakte oder Makroreste wurden entsprechend der benötigten Menge in kleine (Innendurchmesser 0,4 cm, Länge 6 cm) oder große (Innendurchmesser 0,6 cm, Länge 6 cm) Quarz-Verbrennungsröhrchen überführt. Des Weiteren wurden für die Verbrennung 450 mg Kupferoxid in Drahtform als Sauerstoff-Quelle und entsprechend der Probenmenge zwischen 150 und 450 mg Silberwolle – zur Entfernung von schwefel- oder halogenhaltigen Verbindungen – hinzugefügt. Die Verbrennungsröhrchen wurden anschließend entsprechend ihrer Größe in Quarzampullen mit einem Innendurchmesser von 0,7 bzw. 0,9 cm und einer Länge von 35,5 cm überführt.

Die Quarzampullen wurden an einer Vakuumlínie evakuiert – bis auf einen Druck im Bereich von 10^{-4} mbar – und anschließend abgeschmolzen. Die Verbrennung der Proben erfolgte in einem Muffelofen bei 900 °C für 4 Std. Das dabei frei werdende CO_2 wurde von den anderen Gasen an einer Vakuumlínie durch Einfrieren mittels Flüssigstickstoff (-196 °C) getrennt und anschließend in Glasflaschen gesammelt. Die Glasflaschen wurden dann für die Graphitisierung des CO_2 an eine weitere Vakuumlínie gehängt (Abb. 4.20, A). Details zum Aufbau dieser Vakuumlínie finden sich bei Nadeau et al. (1998). Dem Proben- CO_2 wurde etwa das doppelte Volumen Wasserstoffgas hinzugefügt. Die Reaktionsröhrchen (Abb. 4.20, B), welche je nach Menge des CO_2 1 bzw. 2 mg gereinigtes Eisenpulver (Oxidation bei 0,7 bar und 400 °C für 15 min, Hydrierung bei 0,7 bar und 400 °C für 30 min) als Katalysator enthielten, wurden daraufhin für etwa 2 bis 3 Std. auf 600 °C aufgeheizt, bis die Graphitisierung ($\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$) abgeschlossen war (Vogel et al. 1984, 1987; Nadeau et al. 1998). Das dabei frei werdende Wasser wurde mittels eines Kühlfingers ausgefroren (Abb. 4.20, C).

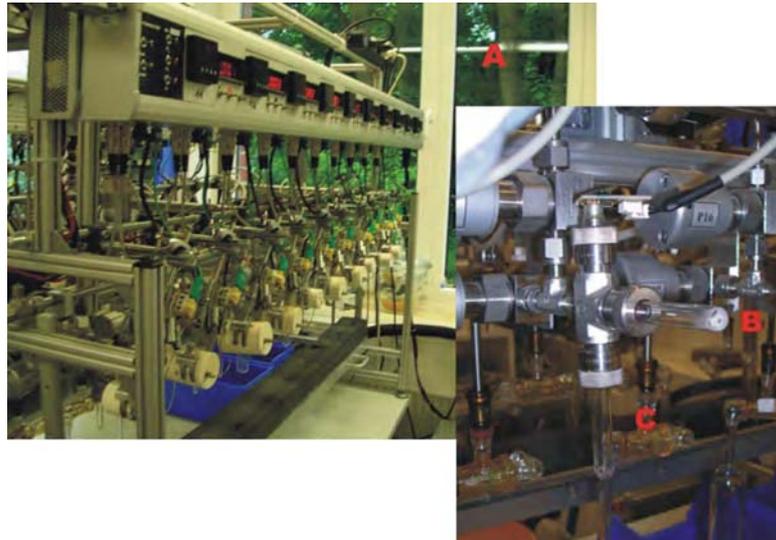


Abb. 4.20: Mehrfach-Reduktions-System für die Graphitisierung des Proben- CO_2 im Leibniz-Labor in Kiel: Gesamtanlage (A), Reaktionsröhrchen mit Fe-Pulver (B) und Kühlfinger (C).

Das fertige Graphit-Eisen-Gemisch wurde in eine 1,5 mm tiefe Aushöhlung in dem Target-Halter aus Aluminium gepresst, dies geschah unter Verwendung einer pneumatischen Presse (Nadeau et al. 1998). Anschließend wurden die Target-Halter in mit Argon gefüllten Glasbehältern bis zur ^{14}C -Analyse gelagert.

4.6.2 Durchführung der Messung und Angabe der ^{14}C -Ergebnisse

Die Messungen wurden mit dem 3-MV-Tandem-Beschleuniger-System (HVEE) am Leibniz-Labor durchgeführt (zum Prinzip dieser Anlage siehe Kapitel 3.5.1). Alle Proben wurden in einem Probenkarussell, welches insgesamt 58 Target-Halter enthalten kann, zusammen mit acht Oxalsäure-Standards (IAEA Ox II), zwei IAEA-Standards mit bekanntem ^{14}C -Gehalt, vier Background Proben, einer Graphit-Blindprobe und einem Target als Cäsium-Strahlfalle gemessen. Jede einzelne Probe wurde dabei 8- bis 9-mal während des dreitägigen Messdurchganges gemessen (Nadeau et al. 1998).

Durch den Vergleich des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses der Probe gegenüber einem Standard lassen sich die ^{14}C -Ergebnisse auf mögliche natürliche Isotopieeffekte hin untersuchen und korrigieren (siehe Kapitel 3.5.2). Das ermittelte $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis entspricht allerdings nicht exakt den Ergebnissen von konventionellen Isotopen-Massenspektrometern, da es durch die Aufteilung in einzelne Teilstrahlen mit den Atommassen 12, 13 und 14 u in der Separator-Rekombinator-Einheit (vgl. Abb. 3.2) zu Fraktionierungseffekten kommt. Die langfristige Stabilität des AMS-

Systems wird durch das routinemäßige Messen (in jedem Probenkarussell) von IAEA Standards mit bekanntem ^{14}C -Gehalt überprüft (Nadeau et al. 1998).

In Anlehnung an Stuiver und Polach (1977) werden alle ^{14}C -Ergebnisse in percent modern carbon (pMC) mit einer $1\text{-}\sigma$ Messungengenauigkeit angegeben. Zusätzlich wurden für einige Proben auch das konventionelle ^{14}C -Alter sowie für die organischen Makroreste das kalibrierte Alter bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte in dieser Arbeit mithilfe des Programms CALIB v4.3 (Stuiver et al. 1998).

Die Genauigkeit der ^{14}C -Messungen wird durch Kontaminationen während der Aufbereitung (chemische Aufbereitung, Verbrennung und Graphitisierung), der Zählstatistik sowie durch die Stabilität des AMS-Systems beschränkt. Details zur Ermittlung des Maschinen-Backgrounds und der Kontamination der verschiedenen Aufbereitungsprozesse finden sich bei Schleicher et al. (1998) und Nadeau et al. (1998). Der Maschinen-Background beträgt etwa 0,03 pMC, ermittelt durch das Messen von reinem Graphit. Durch die Graphitisierung ergibt sich eine weitere Kontamination von etwa 0,03 bis 0,06 pMC. Insgesamt ergibt sich eine Kontamination von etwa 4 μg modernem C für eine vollständig aufbereitete organische Probe (bei einem C-Gehalt von 2 mg, dies entspricht etwa 0,3 pMC), welche durch das Messen von aufbereiteten (inkl. SLS-Extraktion) ^{14}C -freien Anthrazit-Proben ermittelt wurde.

4.7 ^{13}C -Messung

Die ^{13}C -Messungen wurden simultan mit den ^{14}C -Messungen mit Hilfe des 3-MV-Tandem-Beschleuniger-Systems durchgeführt (siehe Kapitel 4.6.2). Zusätzlich wurde der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Regenwurmproben mit einem Isotopen-Massenspektrometer (IR-MS) mit Doppeleinlass-System bestimmt (Delta E, Finnigan Mat, Bremen). Diese Messungen wurden ebenfalls im Leibniz-Labor in Kiel durchgeführt. Dazu wurde das überschüssige Proben- CO_2 verwendet. Die Messgenauigkeit dieser IR-MS Messungen liegt bei etwa 0,05‰ PDB und ist damit höher als bei dem 3-MV-Tandem-Beschleuniger-System. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in dieser Arbeit werden in Relation zum PDB Carbonat-Standard angegeben (siehe Kapitel 3.1).

5 Ergebnisse und Diskussion

Böden stellen sowohl ein dreidimensionales Kontinuum als auch ein komplexes physikochemisches System dar. Zu Beginn wird daher die räumliche Aussagekraft von ^{14}C -Messungen in Böden erörtert (Kapitel 5.1) sowie das eingesetzte Fraktionierungsverfahren hinsichtlich methodischer Beschränkungen überprüft (Kapitel 5.2). Darauf aufbauend wird der Einfluss der Landnutzungsform und -geschichte sowie der ackerbaulichen Eingriffe und der atmosphärischen Deposition – als wichtige steuerbare Faktoren der Pedogenese – auf die C-Dynamik am Beispiel mehrerer Bodenprofile diskutiert (Kapitel 5.3). Hieran anschließend wird die Bedeutung einzelner C-Stabilisierungsmechanismen für die C-Dynamik der zuvor diskutierten Bodenprofile untersucht (Kapitel 5.4).

5.1 ^{14}C -Gehalt in Böden und dessen kleinräumige Inhomogenität

Die Kenntnis der räumlichen Variabilität der ^{14}C -Konzentration ist entscheidend für die Beurteilung und Bewertung der C-Dynamik von einem Pedon (Bodeneinheit, 1m^2 große Grundfläche) bis hin zu ganzen Forst- und Agrarökosystemen. Messungen zur vertikalen Verteilung des ^{14}C -Gehalts innerhalb eines Bodenprofils wurden in zahlreichen Untersuchungen vorgenommen (z. B. Scharpenseel und Becker-Heidmann 1992, Bol et al. 1999, Rethemeyer 2004). Daneben untersuchten einige Arbeiten die zeitliche Variabilität des ^{14}C -Gehalts durch zusätzliche Messungen von Archivbodenproben (z. B. Quideau et al. 2000, Torn et al. 2002, Rethemeyer 2004). Unterschiede im ^{14}C -Gehalt einzelner Horizonte unter benachbarten Bohrstockprofilen und damit horizontale Variabilität wurden dagegen nach eigener Recherche bisher nur von Bol et al. (1999) bei drei anmoorigen Böden unter Grünlandnutzung beschrieben, wobei einzelne Horizonte durch die Einteilung in unterschiedliche Tiefenabschnitte nur eingeschränkt miteinander vergleichbar sind.

Innerhalb des Schwerpunktprogramms wurden die Standorte Steinkreuz und Waldstein vom Verfasser (Beprobung I) und von einer weiteren Arbeitsgruppe der Technischen Universität München (Beprobung II, September 2000) in derselben Schürfgrube beprobt und der C- und ^{14}C -Gehalt der unfraktionierten Bodenproben bestimmt. Aufgrund des geringen zeitlichen Abstandes zwischen beiden Beprobungen (September 2000 gegenüber April 2005) geht der Verfasser davon aus, dass signifikante Unterschiede im C- und ^{14}C -Gehalt in den Bodenprofilen Ausdruck kleinräumlicher horizontaler Unterschiede in der Verteilung der OBS sind und

weniger auf radioaktiven Zerfall des ^{14}C bzw. auf Zu- sowie Abfuhr von Teilen der OBS zurückgeführt werden können. Dies wurde aufgrund (a) der im Vergleich zu dem Zeitraum zwischen den Beprobungen langen Halbwertszeit von ^{14}C und (b) der ständig vorhandenen organischen Auflage, die zu geringen saisonalen Schwankungen des C-Eintrags in den Mineralboden führen sollte, angenommen. Zwar verändert sich die OBS ständig, wie Veränderungen des C-Gehalts und der chemischen Zusammensetzung der kalt- und heißwasserextrahierten OBS-Anteile auf der Zeitskala von Monaten zeigen, diese führen aber aufgrund ihres geringen Anteils erst auf einer Zeitskala von Dekaden zu einer signifikanten Änderung der gesamten OBS (vgl. Leinweber et al. 1995, Schulz 2002, Hishi et al. 2004, Smith 2004, Kapitel 5.2.1.2). Um einen Vergleich trotz unterschiedlich eingeteilter Tiefenstufen bei beiden Beprobungen zu ermöglichen, wurde ein Vergleich auf Basis von Horizonten durchgeführt. Für mächtige, in mehrere Tiefenstufen unterteilte Horizonte wurde dabei für den C-Gehalt ein Mittelwert und für den ^{14}C -Gehalt ein auf Basis der C-Gehalte gewichtetes Mittel errechnet. Die Variationen je Horizont zwischen beiden Beprobungen sind in Abb. 5.1 dargestellt.

An beiden Standorten nimmt der C-Gehalt tendenziell mit zunehmender Tiefe ab, wobei die typische Erhöhung des C-Gehalts im Bh-Horizont (vgl. AG Boden 2005) nur in der Probenahme II auftritt. Der Grund hierfür bleibt unklar. Daneben weist der C-Gehalt an beiden Standorten deutliche, signifikante Unterschiede zwischen beiden Beprobungen auf, mit sowohl positiven als auch negativen Abweichungen je Horizont. Hierbei sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Horizonten in den tieferen Horizonten größer als in den A-Horizonten, mit bis zum 6,8-Fachen des C-Gehalts in Waldstein (IICV-Horizont) und bis zum 4,3-Fachen in Steinkreuz (Sw-Bv-Horizont). Diese großen Unterschiede könnten Ausdruck der tiefenbedingten Abnahme des C-Gehalts sein, da bei der Probenahme II für den IICv in Waldstein bzw. Sw-Bv in Steinkreuz die Mischprobe jeweils aus einem deutlich mächtigeren Tiefenbereich genommen wurde. Andererseits berichtete auch Schöning (2005) größere Unterschiede im Unterboden (bis zum 5-Fachen des C-Gehalts) als im Oberboden zwischen benachbarten Probenahmen in einem Buchenwald im thüringischen Eichsfeld. Schöning (2005) ermittelte dabei – infolge der höheren Probenanzahl pro Tiefenintervall – einen Variationskoeffizienten (relative Standardabweichung) von 30% für den Oberboden und zwischen 34 und 49% für unterschiedliche Tiefenintervalle des Unterbodens. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt auch Sinowski (1995) bei seiner systematischen Untersuchung der Variabilität des C-Gehalts in Ackerböden. Dies deutet somit auf eine starke kleinräumliche Variabilität auch in den hier untersuchten Profilen unter Forst hin. Als die Variabilität des C-Gehalts stark beeinflussende

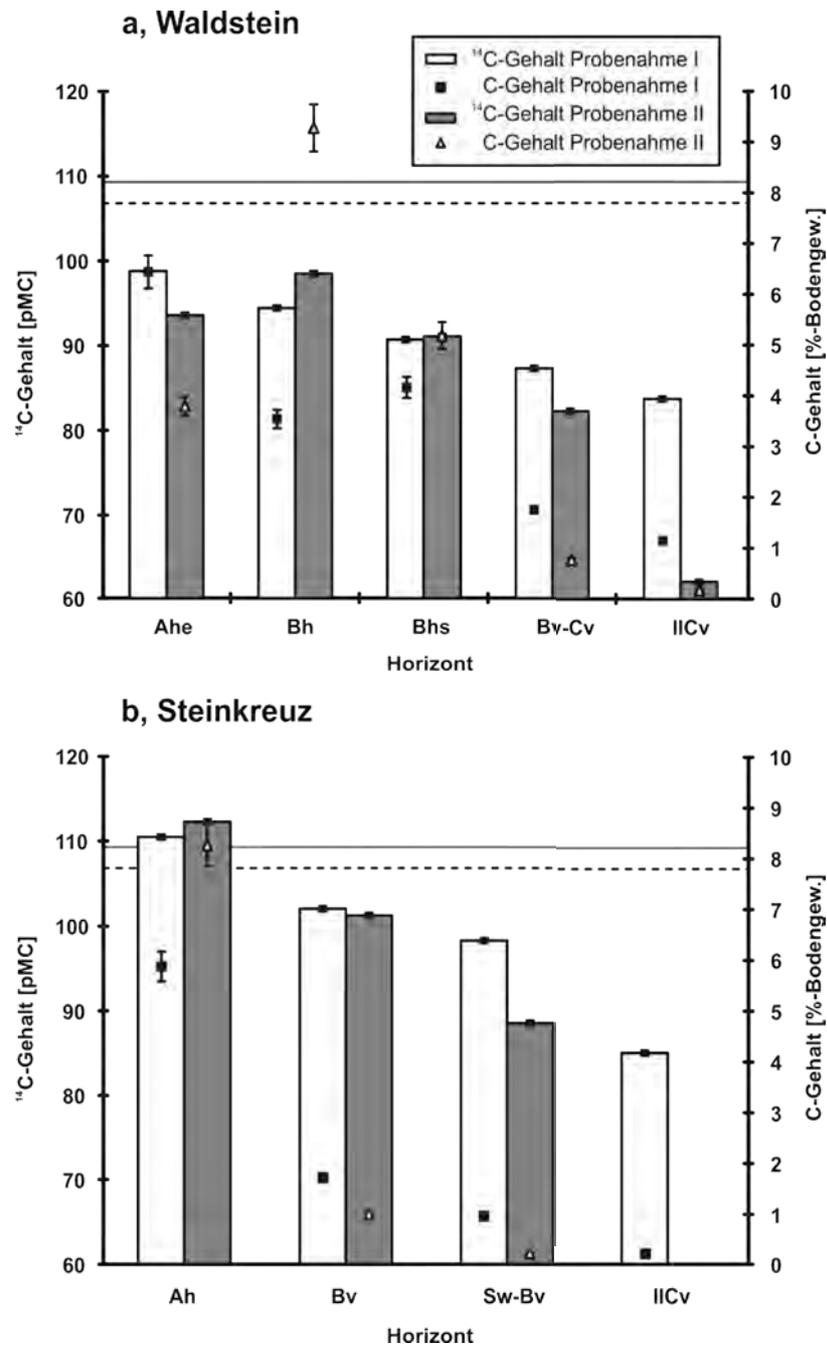


Abb. 5.1: Variationen im C und ^{14}C -Gehalt der unfraktionierten Bodenproben an den Standorten Steinkreuz (a) und Waldstein (b) (Rohdaten Probenahme I: siehe Anhang Tab. 17 und 18; Probenahme II: Daten aus Eusterhues et al. 2005a). Die gestrichelte Linie gibt den atmosphärischen ^{14}C -Gehalt im Sommer 2004 und die graue Linie den ^{14}C -Gehalt der Atmosphäre im Sommer 2000 wieder (pers. Mitteilung Ingeborg Levin 2006, Universität Heidelberg; Levin und Kromer 2005). Der IICv-Horizont am Standort Waldstein wurde nur bei der I. Probenahme beprobt.

Faktoren werden dabei die Faktoren Ausgangsgestein, Relief und anthropogene Maßnahmen (im Forst die Baumanordnung) angesehen (vgl. Sinowski 1995, Liski 1995, Bens et al. 2006).

An beiden Standorten weisen die Profile einen abnehmenden ^{14}C -Gehalt mit zunehmender Tiefe auf, genau wie es für zahlreiche Profile in anderen Regionen beschrieben wurde (Becker-Heidmann et al. 1996, Krull und Skjemstad 2003, Rethemeyer et al. 2005). Darüber hinaus haben alle Proben einen deutlich geringeren ^{14}C -Gehalt als die Atmosphäre zum Zeitpunkt der Probenahme, mit Ausnahme des Ah-Horizontes in Steinkreuz, welcher einen höheren ^{14}C -Gehalt als die Atmosphäre aufweist. Die Horizonte in dem Fichtenforstprofil in Waldstein weisen daneben tendenziell einen höheren ^{14}C -Gehalt auf als die im Profil unter Laubwald in Steinkreuz. Dies weist auf einen geringen Eintrag von Bomben- ^{14}C , d. h. organischer Substanz der letzten 50 Jahre in das Fichtenforstprofil (Waldstein) gegenüber einem starken Eintrag in das Laubforstprofil (Steinkreuz) hin. Für eine weitergehende Diskussion dieses Aspektes sei auf Kapitel 5.3.1 verwiesen.

Für die einzelnen Horizonte ergeben sich im ^{14}C -Gehalt – gleichfalls wie beim C-Gehalt – deutliche, signifikante Unterschiede zwischen den beiden Beprobungen, mit Ausnahme des Bh-Horizontes in Waldstein bzw. des Bv-Horizontes in Steinkreuz. Die Unterschiede betragen hierbei bis zu 22 pMC (IICv-Horizont) in Waldstein und bis zu 10 pMC (Sw-Bv-Horizont) in Steinkreuz, wobei sowohl positive als auch negative Differenzen zwischen Probenahme I und II vorkommen. Jedoch treten die größten Abweichungen nur in den beiden Unterbodenhorizonten auf (IICv in Waldstein bzw. Sw-Bv in Steinkreuz), welche auch extreme Unterschiede im C-Gehalt und in der Mächtigkeit der beprobten Tiefenstufe (siehe oben) aufweisen. Werden diese beiden Horizonte aufgrund dieser Unterschiede und des damit möglichen Einschlusses älterer, tiefer gelegener Anteile der OBS aus dem Vergleich herausgenommen, so ergeben sich Abweichungen von maximal 5 pMC. Angesichts der großen ^{14}C -Heterogenität der OBS-Fraktion mit Abweichungen von 20 pMC und mehr zwischen einzelnen Fraktionen (Scharpenseel und Becker-Heidmann 1992, Rethemeyer 2004) und im Vergleich zu der großen Variabilität des C-Gehalts erscheint die kleinräumliche Variabilität des ^{14}C -Gehalts vom Gesamtboden überraschend gering. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt auch Powers (2006), die eine sehr geringe räumliche Variabilität des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes (Variationskoeffizient 1,2%) im Vergleich zu der starken Variabilität des C-Gehalts (Variationskoeffizient 26,8%) in Oberböden des Regenwaldes in Costa Rica aufzeigen konnte. Dies zeigt, dass zwar der Gehalt an OBS räumlich stark variiert, die isotope-chemische Zusammensetzung der OBS hingegen kaum.

5.2 Fraktionierung der OBS durch sequentielle Extraktionen – Methodische Überprüfung eines Verfahrens

Neben der räumlichen Inhomogenität stellt die OBS *per se* eine heterogene Mischung aus organischen Verbindungen mit sehr unterschiedlicher biologischer Abbaubarkeit dar. Eine Fraktionierung der OBS in Pools mit einer bestimmten postulierten biologischen Abbaubarkeit ist daher förderlich (vgl. Kapitel 2, 3.4). Für die Fraktionierung der OBS durch wässrige Lösungen werden in der Literatur zahlreiche Verfahren diskutiert (vgl. Kaiser 2004, v. Lützwow et al. 2007). Dabei wird durch die einzelnen Extraktionsmittel allerdings OBS extrahiert, welche auf unterschiedliche Weise an die Mineralphase gebunden ist, wie dies z. B. Studien für NaOH oder Na-Pyrophosphat gezeigt haben (Bonmatti et al. 1998, Tsao und Bartha 1999, Masciandaro und Ceccanti 1999, v. Lützwow et al. 2007). Neuere Untersuchungen weisen daraufhin, dass demgegenüber durch die sequentielle Extraktion mit verschiedenen Extraktionsmitteln die Fraktionierung von unterschiedlich gebundener bzw. stabilisierter OBS erreicht werden kann (Kaiser 2004; Wattel-Koekkoek et al. 2001, 2003; Wattel-Koekkoek und Buurman 2004).

Innerhalb des Schwerpunktprogramms wurden unterschiedliche sequentielle Extraktionsverfahren vom Verfasser (Verfahren I) und einer weiteren Arbeitsgruppe am Leibniz-Zentrum für Agrarlandschaftsforschung in Müncheberg (Verfahren II) eingesetzt, wobei in den Verfahren übereinstimmend die beiden Extraktionsmittel entionisiertes Wasser und Na-Pyrophosphat verwendet wurden. Die Unterschiede in der Wasser- und Pyrophosphat-Extraktion zwischen beiden Verfahren fasst Tab. 5.1 zusammen. Um die Vergleichbarkeit der mit demselben Extraktionsmittel extrahierten Komponenten zu untersuchen, werden nachfolgend die einzelnen Extrakte miteinander verglichen sowie mögliche die Extraktion beeinflussende Faktoren untersucht.

Tab. 5.1: Unterschiede in den Extraktionsbedingungen bei der Wasser- und Pyrophosphat-Extraktion von mineralischen Horizonten nach den Verfahren I und II

Parameter	Wasser-Extraktion		Pyrophosphat-Extraktion	
	Verfahren I	Verfahren II	Verfahren I	Verfahren II
Extraktionsschritte	2	4	1	2
Temperatur [°C]	20 + 100	20	50	20
Boden-Flüssigkeits-Verhältnis [m/V]	jeweils 1:5	1:16 + 1:20 + 1:20 + 1:16	1:5	jeweils 1:11
Extraktionsdauer	24 h + 1 h	12 h + 20 min + 20 min + 12 h	24 h	jeweils 6 h
Ultraschall-Energie [J ml ⁻¹]	10 + 0	0 + 60 + 440 + 0	0	0
Abtrennung POM	nein	ja	nein	nein
Dialyse der Extrakte	nein	ja	nein	ja
Filterporengröße [µm]	1	0,45	1	0,45

5.2.1 Wasser-Extraktion

In der Literatur werden für die Wasser-Extraktion sehr unterschiedliche Verfahren beschrieben, wie Kaiser (2004) in einer Übersicht zeigte. Dabei wird die Menge und Zusammensetzung des wasserextrahierten Materials grundsätzlich von Faktoren wie Temperatur, Filtergröße, Boden-Wasser-Verhältnis, Aufbewahrungsart der Proben, pH-Wert und Ionenstärke des Wassers, mikrobielle Aktivität sowie der Extraktionsdauer selbst beeinflusst (Zsolnay 2003). Die Proben-aufbewahrungsart und das Boden-Wasser-Verhältnis sowie die Extraktionsdauer werden in der Literatur als bedeutende Einflussfaktoren beschrieben, während der Einfluss der Temperatur bzw. der Ionenstärke unterschiedlich aufgefasst wird (Herbert und Bertsch 1995, Chapman et al. 1997, Kaiser et al. 2001, Zsolnay 2003, Rees und Parker 2005, Rennert et al. 2007). Des Weiteren herrscht in der Literatur Uneinigkeit darüber, ob zwischen dem wasserextrahierten organischen Material und der mikrobiellen Aktivität bzw. der mikrobiellen Biomasse ein Zusammenhang besteht (Cheng et al. 1996, Jandl und Sollins 1997, Sato und Seto 1999, Marschner und Bredow 2002, Bol et al. 2003, Gregorich et al. 2003, Park und Matzner 2003, Rees und Parker 2005). Darüber hinaus stellten mehrere Studien fest, dass der mikrobielle Biomassen-C nicht mit dem kalt-, sondern mit dem heißwasserextrahierten C korreliert (Sparling et al. 1998, Schulz 2002, Landgraf et al. 2006).

Die meisten der oben beschriebenen Untersuchungen erfassten jedoch nur die Ausbeute, nicht aber die Zusammensetzung des wasserextrahierten C bzw. DOC. In den nachfolgenden Kapiteln wird daher der Einfluss verschiedener Faktoren auf sowohl die C-Ausbeute als auch die Zusammensetzung der wasserextrahierten Komponenten untersucht.

5.2.1.1 Vergleich der Kaltwasser-Extrakte zweier Verfahren

Um den Einfluss von Dialyse, Ultraschallbehandlung, Filtergröße und Boden-Wasser-Verhältnis auf die Zusammensetzung und die C-Ausbeute von wasserextrahierten Komponenten zu untersuchen, werden die ^{14}C - und C-Gehalte der Kaltwasser-Extrakte der Ap-M-Probe der Maisfläche in Rothalmünster (Beprobung 2002) nach den Verfahren I und II (vgl. Kapitel 4.2.1.1 und 4.2.1.2) miteinander verglichen. Darüber hinaus wird die Reproduzierbarkeit beider Verfahren untersucht, indem wiederholte Kaltwasser-Extraktionen nach beiden Verfahren an den Proben der Maisfläche von 2002 bzw. 2004 durchgeführt und miteinander verglichen werden.

Wiederholungen der KWF (Verfahren I) und der Kaltwasser-Extrakte von Verfahren II (CW1, CW2, CW3, CW4) zeigen untereinander größere Abweichungen im C- und ^{14}C -Gehalt. Diese betragen im Falle der KWF von bis zu 4 pMC beim ^{14}C - bzw. bis zum Faktor 1,7 beim C-Gehalt sowie im Falle der Kaltwasser-Extrakte von Verfahren II von bis zu 5 pMC bzw. bis zum Faktor 2, mit Ausnahme der Fraktion CW3 (Tab. 5.2). Bei der Fraktion CW3 betragen die Unterschiede zwischen beiden Durchführungen rund 8 pMC im ^{14}C -Gehalt bzw. das 12-Fache im C-Gehalt, wobei sich die C-Ausbeute bei der Verbrennung gleichfalls um den Faktor 10 unterscheidet. Weiterhin weist die bei beiden Verfahren geringe C-Ausbeute bei der Verbrennung auf die Existenz von kolloidalen Mineralpartikeln hin (siehe unten). Somit könnten die Abweichungen im C- und ^{14}C -Gehalt bei der Fraktion CW3 durch die unterschiedliche Menge an Kolloiden bedingt sein. Fröberg et al. (2003) berichteten ebenfalls größere Unterschiede von bis zu 3 pMC zwischen wiederholten Kaltwasser-Extraktionen bzw. zwischen unabhängig voneinander genommenen DOC-Proben. Da die Unterschiede zwischen den *in situ* genommenen DOC-Proben und den Kaltwasser-Extrakten in der derselben Größenordnung liegen, ist der Verfasser der Ansicht, dass die Abweichungen in ^{14}C zwischen den einzelnen Kaltwasser-Extrakten der Verfahren hier eher auf die Inhomogenität der Bodenproben (vgl. Kapitel 5.1) zurückzuführen sind als auf die Art der Durchführung der Extraktionen.

Tab. 5.2: ^{14}C -Gehalte, C-Ausbeuten und die berechneten C-Gehalte der Kaltwasser-Extrakte nach Verfahren I (KWF), der Kaltwasser-Extrakte und der dazugehörigen Dialyserückstände nach Verfahren II (CW1, CW2, CW3, CW4) für die Ap-M-Proben der Maisfläche in Rothalmünster. Die Extraktionen nach Verfahren I wurden an der Probe von 2004 und die nach Verfahren II an der Probe von 2002 durchgeführt.

Extraktions- schritt	Extrakt			Dialysat		
	^{14}C - Gehalt [pMC]	C-Ausbeute bei der Verbrennung [%]	C-Gehalt [%-Boden- gew.]	^{14}C - Gehalt [pMC]	C-Ausbeute bei der Verbrennung [%]	C-Gehalt [%-Boden- gew.]
KWF	103,65 $\pm 0,31$	4,57 $\pm 0,31$	0,0056 $\pm 0,0004$	-	-	-
KWF (Wiederholung)	106,80 $\pm 0,42$	7,45 $\pm 0,52$	0,0034 $\pm 0,0004$	-	-	-
KWF (Wiederholung)	107,89 $\pm 0,48$	6,27 $\pm 0,44$	0,0045 $\pm 0,0004$	-	-	-
CW1	107,24 $\pm 0,30$	20,61 $\pm 1,44$	0,013 $\pm 0,001$	n.b.	n.b.	n.b.
CW1 (Wiederholung)	109,08 $\pm 0,29$	15,39 $\pm 1,07$	0,012 $\pm 0,001$	98,9 $\pm 0,39$	21,13 $\pm 1,48$	0,025 $\pm 0,002$
CW2	101,72 $\pm 0,34$	4,81 $\pm 0,34$	0,034 $\pm 0,002$	n.b.	n.b.	n.b.
CW2 (Wiederholung)	96,94 $\pm 0,27$	6,23 $\pm 0,44$	0,024 $\pm 0,002$	102,66 $\pm 0,51$	15,81 $\pm 1,11$	0,013 $\pm 0,001$
CW3	112,43 $\pm 1,53$	0,48 $\pm 0,03$	0,006 $\pm 0,001$	n.b.	n.b.	n.b.
CW3 (Wiederholung)	104,74 $\pm 0,29$	4,98 $\pm 0,35$	0,072 $\pm 0,005$	101,57 $\pm 0,78$	15,69 $\pm 1,10$	0,011 $\pm 0,001$
CW4	98,08 $\pm 0,36$	7,99 $\pm 0,55$	0,009 $\pm 0,001$	n.b.	n.b.	n.b.
CW4 (Wiederholung)	94,13 $\pm 0,28$	6,40 $\pm 0,45$	0,018 $\pm 0,001$	138,29 $\pm 0,42$	17,05 $\pm 1,19$	0,020 $\pm 0,001$

n. b. - nicht bestimmt

Neben den Unterschieden zwischen den unabhängig voneinander hergestellten Extrakten weisen auch die einzelnen Extrakte und die jeweiligen Dialyserückstände nach Verfahren II deutliche Unterschiede im ^{14}C -Gehalt auf (Tab. 5.2). Hierbei kann eine C-Kontamination durch den Dialyseschlauch indes nicht vollständig ausgeschlossen werden. Außerdem ist der C-Verlust durch die Dialyse enorm, dieser beträgt bis zu 66% des insgesamt extrahierten C. Die als Extrakt bezeichnete Fraktion stellt somit keine repräsentative Auswahl der insgesamt extrahierten OBS dar.

Um den Vergleich beider Verfahren zu ermöglichen, wurde für alle vier Extraktionsschritte des Verfahrens II der gewichtete Mittelwert des ^{14}C -Gehalts und der insgesamt extrahierte C-Gehalt aus dem Extrakt und dem jeweiligen Dialyserückstand berechnet (Abb. 5.2, vgl. auch Anhang Tab. 3). Unterschiede, die durch verschiedenen Filterporengröße der beiden Verfahren bedingt werden, können dabei als vernachlässigbar angesehen werden (siehe unten). Aufgrund des großen berechneten Messfehlers der gewichteten Mittelwerte zeigen die ^{14}C -Gehalte der vier Fraktionen (Verfahren II) keine signifikanten Unterschiede sowohl untereinander als auch im Vergleich zum Gesamtboden und der rezenten Atmosphäre.

Demgegenüber weisen die durch Sieben auf 250 μm aus CW1 erhaltene fPOM-Fraktion sowie die in Makro- und Mikroaggregaten eingeschlossene POM-Fraktionen einen ^{14}C -Gehalt signifikant über dem der rezenten Atmosphäre auf (Abb. 5.2). Dabei weist insbesondere die in Makroaggregaten eingeschlossene POM-Fraktion einen erhöhten Anteil von Bomben- ^{14}C auf. Der geringere ^{14}C -Gehalt der in Mikroaggregaten eingeschlossenen POM-Fraktion kann auf einen höheren Anteil von rezenter OBS in den Makroaggregaten hindeuten oder ein Hinweis auf prä-Bomben- ^{14}C in den stabileren Mikroaggregaten sein. Die zweite Erklärung wird durch Ergebnisse von ^{13}C -Studien gestützt (z. B. Jastrow et al. 1996, Puget et al. 2000), in denen ein geringer Einbau von junger OBS in Mikroaggregate und dementsprechend eine Anreicherung von älterem, stabilisiertem C aufgezeigt wurde.

Die KWF nach Verfahren I weist einen ^{14}C -Gehalt signifikant unter dem der rezenten Atmosphäre, jedoch einen ähnlichen ^{14}C -Gehalt wie der Gesamtboden auf (Abb. 5.2). Offenbar spiegelt die KWF nach Verfahren I die C-Zusammensetzung der Bodenprobe annähernd wider, wie auch Zsolnay (1996) vermutete. Jedoch weist die KWF einer im April 2005 genommenen Bodenprobe der Maisfläche sowie die einer Bodenprobe des Forststandortes in Rotthalmünster deutliche Unterschiede im ^{14}C -Gehalt zum Gesamtboden auf (siehe Kapitel 5.2.1.2). Der Zusammenhang ist somit nicht allgemein gültig und wahrscheinlich auf den hohen Anteil von

frischen Ernterückständen im Mineralboden und deren wasserextrahierten Komponenten zurückzuführen.

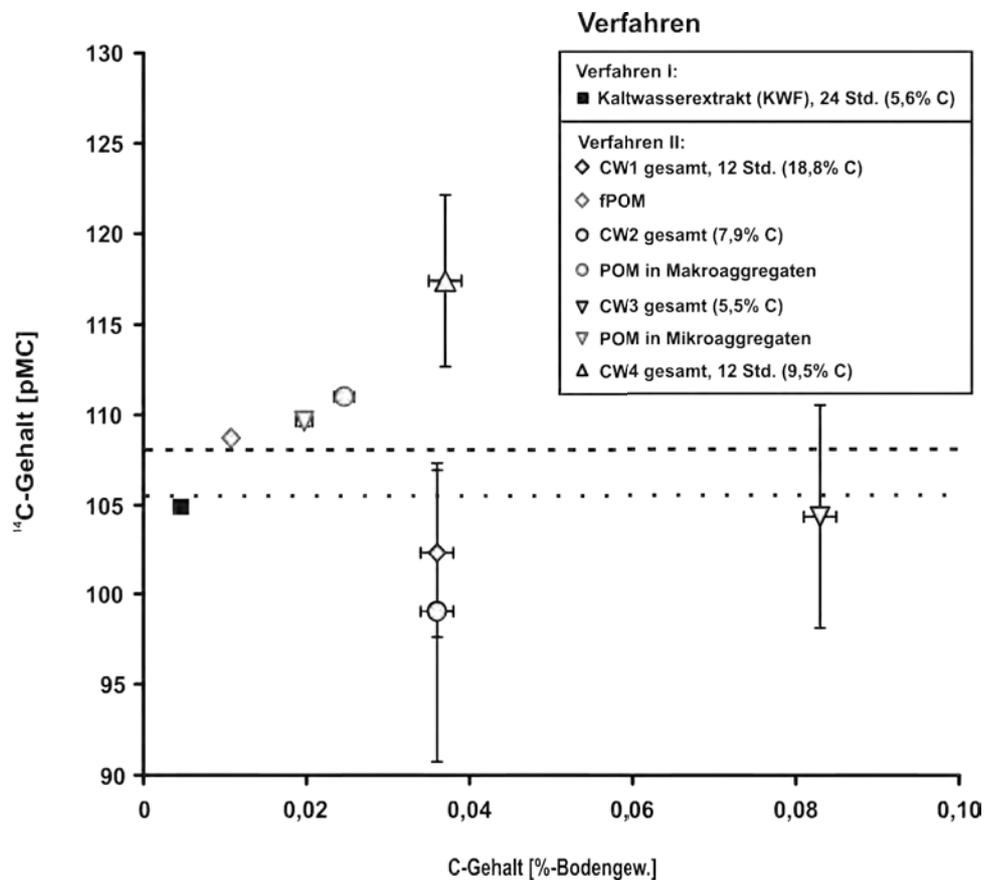


Abb. 5.2: ^{14}C -Konzentration und C-Gehalt des Kaltwasser-Extraktes nach Verfahren I sowie der insgesamt extrahierten OBS (Extrakt + Dialyserückstand) und der POM-Fractionen nach Verfahren II für die Ap-M-Probe der Maisfläche in Rothalmünster (vgl. auch Anhang Tab. 1 und 3). Die gestrichelte Linie gibt den ^{14}C -Gehalt der Atmosphäre im Sommer 2002 wieder (Levin und Kromer 2005) und die gepunktete Linie den des Gesamtbodens. Die in Klammern stehende C-Ausbeute bei der Verbrennung stellt den Mineralgehalt des Extraktes dar. Der C-Gehalt des Gesamtbodens beträgt 1,4%. Nicht dargestellte Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole.

Um die Menge der mineralischen Komponenten in der KWF und in den zusammengefassten Fraktionen des Verfahrens II zu berechnen, wurde die CO_2 -Ausbeute bei der Verbrennung verwendet, welche auch den C-Gehalt des verbrannten Materials widerspiegelt (Abb. 5.2). Die Extrakte haben allesamt geringe C-Gehalte: von 18,8% für die zusammengefasste Fraktion CW1 bis zu dem sehr geringen Gehalt von 5,5% in dem zusammengefassten CW3 bzw. von 5,6% im KWF. Unter der Annahme, dass die OBS einen C-Gehalt von 50% besitzt, ergeben sich damit mineralische Anteile von 59% für die zusammengefasste Fraktion CW1 und bis zu 89% für die KWF bzw. die zusammengefasste Fraktion CW3. Die geringen C-Gehalte der dialysierten und damit salzfreien Extrakte nach Verfahren II zeigen, der hohe mineralische Anteil ist durch

kolloidale Mineralpartikel anstatt durch Salze bedingt. Als Kolloide werden dabei Partikel mit einem Durchmesser zwischen 1 nm und 1 µm angesehen (Kretzschmar et al. 1999). Darüber hinaus zeigten frühere Arbeiten, dass Teile des Fe und Al im Boden- sowie im Flusswasser kolloidal vorliegen und mit C assoziiert sind (z. B. Pokrovsky et al. 2005, 2006; Chow et al. 2005; Thompson et al. 2006).

Die KWF wurde im Gegensatz zu den anderen Fraktionen auf 1 µm anstatt auf 0,45 µm filtriert und könnte somit größere und dementsprechend mehr Partikel beinhalten. Der Vergleich zweier KWF nach dem modifizierten Verfahren I nach 1 µm und zusätzlicher 0,45 µm Filtrierung zeigt allerdings keine signifikanten Unterschiede im ¹⁴C- und C-Gehalt (Tab. 5.3, Anhang Tab. 9), insbesondere aufgrund der größeren Messunsicherheit bei den geringen C-Mengen (0,45 bzw. 0,66 mg für die Extraktion nach 1 bzw. 0,45 µm) im Falle der Maisprobe. Dies steht in guter Übereinstimmung mit früheren Studien, welche nur geringe, teilweise statistisch nicht signifikante Unterschiede im C-Gehalt der Kaltwasser-Extrakte aufgrund unterschiedlich verwendeter Filterporengrößen aufzeigten (Zsolnay 2003, Rees und Parker 2005, Chow et al. 2005). Dementsprechend ergeben sich keine statistisch signifikanten Unterschiede für die berechneten Mineralanteile nach der 1 bzw. 0,45 µm Filtrierung. Die kolloidalen Partikel scheinen demnach kleiner als 0,45 µm zu sein und werden somit nicht durch die Filtrierung beeinflusst.

Tab. 5.3: ¹⁴C- und C-Gehalte von Kaltwasser-Extrakten (modifiziertes Verfahren I) nach 1 µm und zusätzlicher 0,45 µm Filtrierung für Proben der Ackerstandorte in Rothalmünster (Probenahme 2004)

Anbau / Horizont	1 µm Filtrierung		0,45 µm Filtrierung	
	C-Gehalt [%-Bodengew.]	¹⁴ C-Gehalt [pMC]	C-Gehalt [%-Bodengew.]	¹⁴ C-Gehalt [pMC]
Weizen / Ap-M	0,0040 ± 0,0003	110,33 ± 0,35	0,0046 ± 0,0003	108,97 ± 0,62
Mais / (Sw)-M	0,0017 ± 0,0003	107,56 ± 0,47	0,0022 ± 0,0002	108,23 ± 0,77

Der höhere Mineralanteil der zusammengefassten Fraktionen CW2, CW3 und der KWF (mit Ultraschall) im Vergleich zu der zusammengefassten Fraktion CW1 (ohne Ultraschall) weist auf eine zusätzliche Freisetzung von Kolloiden durch die Ultraschallbehandlung hin. Ebenso weisen die KWF nach dem modifizierten Verfahren I (ohne Ultraschall) für die Forststandorte in Rothalmünster und Steinkreuz mit 20 bzw. 45% im Vergleich niedrigere berechnete Mineral-

anteile auf (vgl. Kapitel 5.2.1.4). Darüber hinaus erhöht sich der Fe- bzw. Al-Gehalt in der dialysierten CW3 deutlich durch die starke Ultraschallbehandlung, wie Abb. 5.3 und Tab. 3 im Anhang zeigen. Dies deutet daraufhin, dass es sich bei den zusätzlich freigesetzten Kolloiden überwiegend um Al und Fe enthaltende Partikel handelt. Bei dem nicht näher bestimmten Rest könnte es sich um Silikate oder mit den Metalloxiden assoziierte Phosphate handeln (vgl. Kapitel 5.2.1.4). Demgegenüber können aufgrund der Dialyse Salze als Bestandteil des Restes ausgeschlossen werden. Die in Kaltwasser-Extrakten ohne Ultraschallbehandlung und in Boden- und Flusswasser enthaltenen Kolloide weisen ebenfalls hohe Al- und Fe-Gehalte auf (vgl. Kapitel 5.2.1.4, Pokrovsky et al. 2005, 2006; Chow et al. 2005, Thompson et al. 2006). Dementsprechend scheint es durch die Ultraschallbehandlung zu einer erhöhten Freisetzung von Kolloiden in der Zusammensetzung zu kommen, wie sie auch in natürlichen Systemen und unter anderen Extraktionsbedingungen auftritt.

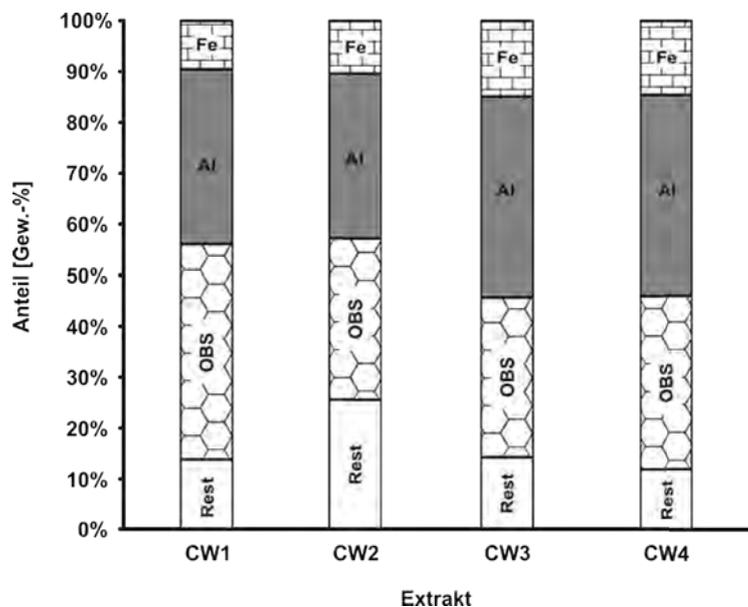


Abb. 5.3: Prozentuale Zusammensetzung der Kaltwasser-Extrakte nach Verfahren II (siehe auch Anhang Tab. 3). Der Anteil von Fe wurde hierbei als Goethit (α -FeOOH) und der von Al als Gibbsit (γ -Al(OH)₃) berechnet. Für die organische Substanz wurde ein C-Gehalt von 50% angenommen.

Die zusätzlich durch die Ultraschallbehandlung freigesetzten Kolloide könnten aufgrund ihrer Assoziation mit C (vgl. Kapitel 5.2.1.4) den ¹⁴C-Gehalt des Kaltwasser-Extrakts verändern. Aufgrund der großen berechneten Messfehler für die zusammengefassten Fraktionen CW1, CW2, und CW3 ergeben sich aber keine signifikanten Unterschiede im ¹⁴C-Gehalt zwischen der ohne Ultraschall ausgeführten Fraktion CW1 und den mit Ultraschall behandelten Fraktionen CW2 und CW3 (Abb. 5.2). Jedoch weisen die KWF der Mineralbodenhorizonte bei der für den

Forststandort in Rotthalmünster durchgeführten sequentiellen Extraktion nach Verfahren I die niedrigsten ^{14}C -Gehalte im Vergleich zu den anderen Fraktionen auf (Abb. 5.4). Da die durch Ultraschall freigesetzten Kolloide wahrscheinlich aus Al und Fe aufgebaut sind und die Bindung an Metall-Oxide als ein wichtiger Prozess für die Stabilisierung der OBS angenommen wird (z. B. Eusterhues et al. 2005a, v. Lützow et al. 2006), erscheint eine Beeinflussung des ^{14}C -Gehalts der KWF durch die zusätzlich freigesetzten Kolloide als sehr wahrscheinlich. Daher wird für die Untersuchungen der Profile (Kapitel 5.3.2) auf eine Ultraschallbehandlung verzichtet und das Verfahren I entsprechend modifiziert (siehe Kapitel 4.2.1.1).

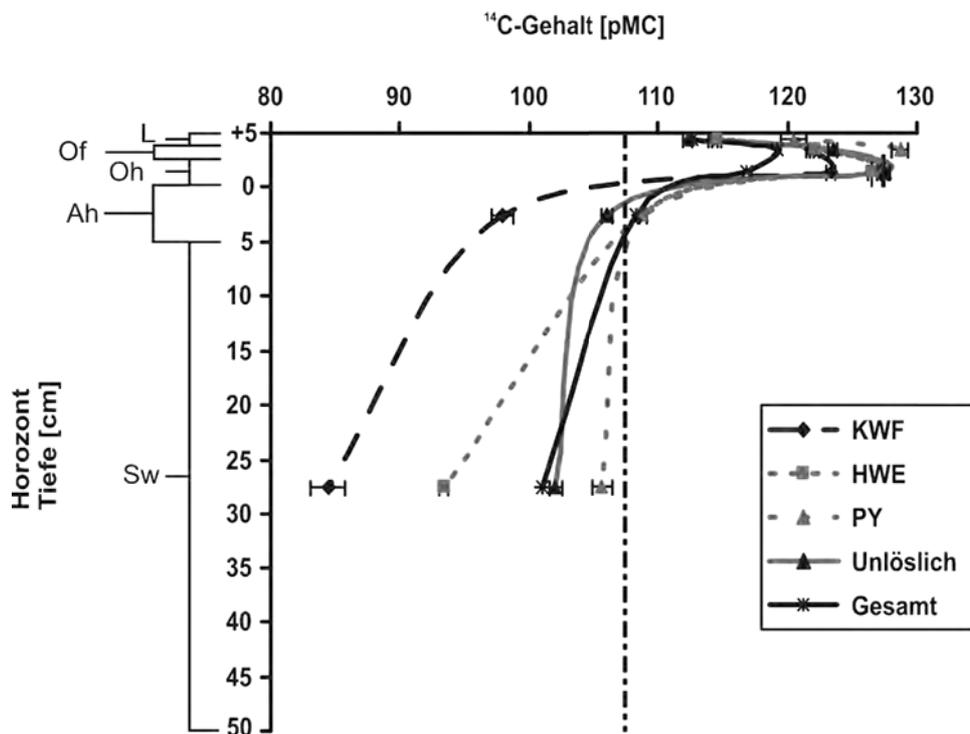


Abb. 5.4: ^{14}C -Tiefenverlauf der nach dem sequentiellen Extraktionsverfahren I gewonnenen Fraktionen für den Forststandort in Rotthalmünster (Probenahme 2004, siehe auch Anhang Tab. 4). Die gestrichelt-gepunktete vertikale Linie gibt den atmosphärischen ^{14}C -Gehalt im Sommer 2003 wieder (Levin und Kromer 2005).

Die Extraktionsdauer der KWF im Verfahren I entspricht ungefähr der insgesamt für die einzelnen Extrakte nach Verfahren II eingesetzten Extraktionsdauer. Dementsprechend wurde die insgesamt durch Kaltwasser extrahierte C-Menge (inklusive Dialyserückstände) im Verfahren II berechnet, um einen Vergleich der C-Mengen zwischen beiden Verfahren zu ermöglichen. Der C-Gehalt der zusammengefassten Fraktionen von Verfahren II (Boden-Wasser-Verhältnis insgesamt 0,0139; m/V) beträgt 0,195%-Bodengewicht und ist damit 42-mal höher als jener der KWF (Boden-Wasser-Verhältnis 0,2; m/V). Die Verwendung einer kleineren Porenfiltergröße und das Entfernen von POM sollten dabei zu einem niedrigeren C-Gehalt

führen. Frühere Studien zeigten weiterhin, eine Verringerung des Boden-Wasser-Verhältnisses führt zu einer Steigerung der C-Ausbeute, wobei eine Verdopplung der Wassermenge eine Erhöhung der C-Ausbeute um maximal 70% bewirkt (Zsolnay 2003, Rees und Parker 2005). Der Unterschied bei der C-Ausbeute zwischen den beiden Verfahren ist hingegen hier wesentlich größer als nach dem Unterschied im Boden-Wasser-Verhältnis zu erwarten gewesen wäre. Dies weist daraufhin, neben dem niedrigeren Boden-Wasser-Verhältnis führt auch die höhere Energiedichte bei der Ultraschallbehandlung im Verfahren II (500 vs. 10 J ml⁻¹ im Verfahren I) zu einer Erhöhung der C-Ausbeute. Die zusätzliche Extraktion von organischen Komponenten während des Verfahrens II könnte darüber hinaus zu Veränderungen im ¹⁴C-Gehalt führen und somit die Vergleichbarkeit der Ergebnisse beider Verfahren weiter einschränken. Signifikante Abweichungen zwischen der KWF und den zusammengefassten Fraktionen von Verfahren II konnten jedoch aufgrund der großen berechneten Messfehler der zusammengefassten Fraktionen nach Verfahren II (Abb. 5.2) nicht festgestellt werden.

5.2.1.2 Einfluss der Temperatur und des Extraktionsmittels

Neben der Extraktion mit Wasser wird in einigen Studien die Extraktion mit einer schwachen CaCl₂-Lösung als ein übliches Surrogat für Bodenwasser – aufgrund der hohen Ca-Gehalte in der natürlichen Bodenlösung – durchgeführt (z. B. Zsolnay 2003). Um den Einfluss des Extraktionsmittels zu ermitteln, wurden KWF nach Verfahren I unter Verwendung von entionisiertem Wasser sowie unter Verwendung einer CaCl₂-Lösung von der Ah-Probe des Forststandortes (Probenahme 2004) und von der Ap-M-Probe des Maisstandortes (Probenahme 2005) in Rotthalmünster hergestellt. Darüber hinaus wurden KWF und HWE nach Verfahren I bei Verwendung von entionisiertem Wasser von Ap-M-Proben der Maisfläche (Probenahme 2002, 2004, 2005) und der Ah-Probe des Forststandortes in Rotthalmünster (Probenahme 2004) hergestellt, um den Einfluss der Temperatur zu untersuchen. Abb. 5.5 zeigt die ¹⁴C- und C-Gehalte dieser Extrakte im Bezug zu dem ¹⁴C-Niveau der Atmosphäre während der Vegetationsperiode vor der jeweiligen Probenahme, um den Einfluss des Extraktionsmittels und der Temperatur auf die Zusammensetzung von wasserextrahierten Komponenten und die C-Ausbeute zu untersuchen.

Alle Extrakte des Forststandortes weisen eine höhere Bomben-¹⁴C-Konzentration auf als der Gesamtboden. Dies steht in guter Übereinstimmung mit früheren Studien, welche für die mineralischen Horizonte von Waldböden überwiegend höhere ¹⁴C-Werte von Kaltwasser-Extrakten bzw. DOC-Proben gegenüber dem Gesamtboden berichteten (Michalzik et al. 2003,

Fröberg et al. 2006). Die hohen ^{14}C -Gehalte der organischen Auflage mit Werten von $112,65 \pm 0,33$ bis $119,16 \pm 0,33$ pMC (vgl. Anhang Tab. 4) deuten auf einen signifikanten Beitrag der organischen Auflage zu dem wasserextrahierten C-Pool des Mineralbodens hin. Die Annahme von Zsolnay (1996), dass die wasserextrahierte C-Fraktion die C-Zusammensetzung des Bodens widerspiegeln kann, kann somit für den Waldboden nicht bestätigt werden.

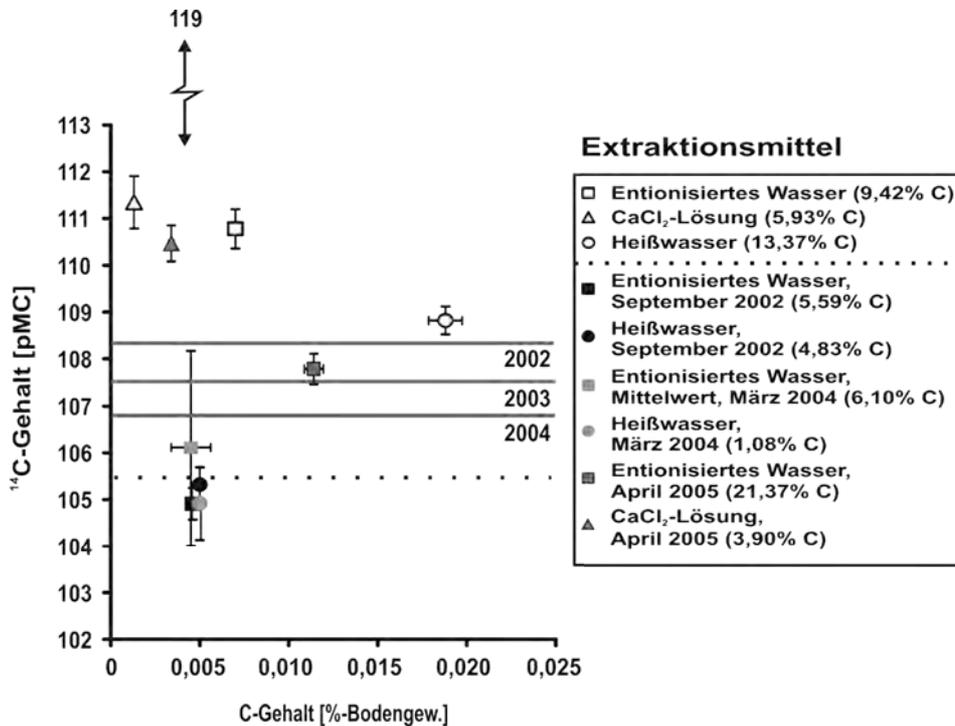


Abb. 5.5: Vergleich der ^{14}C - und C-Gehalte verschiedener wässriger Extrakte der Ah-Probe des Forststandortes (offene Symbole) und der Ap-M-Probe der Maisfläche (gefüllte Symbole) in Rotthalmünster (siehe auch Anhang Tab. 1 und 4). Die graue Linie gibt den ^{14}C -Gehalt des jeweilig angegebenen Sommers (Levin und Kromer 2005; pers. Mitteilung Ingeborg Levin 2006, Universität Heidelberg), die gepunktete Linie den des Gesamtbodens der Maisfläche für alle Beprobungen und der Pfeil den ^{14}C -Wertebereich der organischen Auflage des Forststandortes wieder. Der ^{14}C -Gehalt des Gesamtbodens der Forstfläche entspricht dem der Atmosphäre im Sommer 2002. Die in Klammern angegebene C-Ausbeute bei der Verbrennung spiegelt den Mineralgehalt der Extrakte wider. Nicht dargestellte Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole.

Alle Extrakte des Maisstandortes von 2002 und 2004 haben einen signifikant niedrigeren ^{14}C -Gehalt als die Atmosphäre, aber einen ähnlichen wie der Gesamtboden. Die beiden Extrakte des Maisstandortes von 2005 besitzen dagegen höhere ^{14}C -Gehalte als die rezente Atmosphäre und der Gesamtboden, wobei sich der ^{14}C -Gehalt des Gesamtbodens zwischen den einzelnen Beprobungen nicht signifikant änderte (Abb. 5.5). Zusammen mit der im Vergleich zu den anderen Beprobungen 2,5-fach höheren C-Ausbeute der 2005er Probe im Falle von entionisiertem Wasser zeigt dies, aus der 2005er Probe wurde eine zusätzliche, mehrere Jahre

alte Komponente extrahiert. Der kaltwasserextrahierte C-Pool kann somit im Gegensatz zum Gesamtboden auf Zeitskalen von Monaten variieren, wie dies auch andere Studien für unterschiedliche Landnutzungssysteme zeigten (vgl. Hishi et al. 2004, Haynes 2005, Embacher et al. 2007). Ein Grund hierfür könnte die einige Zeit vor der Beprobung im April 2005 – im Gegensatz zum März 2004 – durchgeführte Pflugtätigkeit (als Vorbereitung für die Aussaat) sein, welche zu einer erhöhten mikrobiellen Aktivität (Küster und Sauter 1985) und damit zum Abbau *in situ* sowie mutmaßlich zur Extraktion auch älterer OBS infolge eines geringeren Anteils an junger OBS im Vergleich zu der Beprobung im September führt.

Die stärkeren Abweichungen in ^{14}C zwischen den Extrakten des Maisstandortes und der Atmosphäre stehen aber im Gegensatz zu den Ergebnissen von Karlton et al. (2005): Sie berichteten ^{14}C -Werte von *in situ* DOM-Proben, die ähnlich dem ^{14}C -Gehalt der Atmosphäre zum Zeitpunkt der Probenahme waren. In der Studie von Karlton et al. (2005) sind allerdings keine Informationen über die Art (mineralischer oder organischer Dünger) und Menge der Düngung angegeben, welche die Menge und Zusammensetzung des wasserextrahierten C beeinflussen können (Chatigny 2003, Jiang et al. 2006). Dieser Einfluss ist besonders ausgeprägt, wenn Gülle eingesetzt wird, wie Bol et al. (2003) zeigten. Dementsprechend könnte eine unterschiedliche Düngung für die Unterschiede im ^{14}C -Gehalt zwischen dieser Studie und der von Karlton et al. (2005) verantwortlich sein.

Die KWF des Forststandortes weist einen höheren ^{14}C -Gehalt und damit mehr Bomben- ^{14}C auf als das HWE, welches als Indikator für den mikrobiellen Biomassen-C angesehen wird (Schulz 2002, Landgraf et al. 2006), wobei die KWF und das HWE des Maisstandortes sowohl für die Probe von 2002 als auch von 2004 keine signifikanten Unterschied in ^{14}C aufweisen. Ein Vergleich der ^{14}C -Gehalte der KWF und HWE des Mais- und Forststandortes zeigt somit keine generelle Übereinstimmung zwischen den extrahierten Materialien. Die HWE des Maisstandortes enthalten 4-mal weniger C als das HWE des Forststandortes, während die Menge des mikrobiellen Biomassen-C in der 2004er Probe des Maisstandortes ($157,14 \pm 7,85 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$) doppelt so groß ist wie die in der 2004er Probe des Forststandortes ($75,25 \pm 4,51 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$). Beide Gehalte an mikrobiellen Biomassen-C sind jedoch gering im Vergleich zu den häufig angegebenen Werten im Bereich von 600 bis $2.500 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$ für Waldböden (z. B. Sato und Seto 1999, Goberna et al. 2006, Kasel und Bennett 2006, Mariani et al. 2006) bzw. im Bereich von $300 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$ für Ackerböden (z. B. Jörgensen 1995b, Sato und Seto 1999, Kukkonen et al. 2006). Zhong und Makeschin (2006) konnten allerdings zeigen, dass der Gehalt an mikrobiellen Biomassen-C in Waldböden starken saisonalen Änderungen unterliegt, mit einem

Minimum im Frühjahr. Die von Zhong und Makeshin (2006) beschriebenen minimalen Gehalte im Frühjahr liegen dabei in derselben Größenordnung wie der für den Forststandort gemessene Gehalt. Zudem kann die Menge an mikrobiellen Biomassen-C bei luftgetrockneten Proben (in dieser Arbeit verwendet) im Vergleich zu feldfrischen Proben unterschätzt werden, wie Hamer et al. (2007) zeigten. Der C-Gehalt des HWE des Forststandortes ist außerdem doppelt so hoch wie der an mikrobiellen Biomassen-C. Das HWE kann somit für den Forststandort nicht als Indikator für die mikrobielle Biomasse angesehen werden, wie es von Schulz (2002), Sparling et al. (1998) und Landgraf et al. (2006) beschrieben wurde. Ferner weisen die C-Gehalte daraufhin, der größte Teil des heißwasserextrahierten C in der Probe des Forststandortes stammt nicht aus der mikrobiellen Biomasse, sondern aus der gesamten OBS. Für die weiteren Untersuchungen wird daher auf die Heißwasser-Extraktion im Rahmen des sequentiellen Extraktionsverfahren I verzichtet (siehe modifiziertes Verfahren I in Kapitel 4.2.1.1).

Der C-Gehalt der KWF des Forststandortes ist etwa 1,5-mal höher als der von den KWF des Maisstandortes. Zugleich ist der C-Gehalt des Bodens auf dem Forststandort (3,27%) etwa doppelt so hoch wie der auf dem Maisstandort (1,40%). Dies deutet auf eine Zunahme des C-Gehalts der KWF mit zunehmendem C-Gehalt des Bodens hin, was auch von Zsolnay und Steindl (1991) so beschrieben wurde.

Die Verwendung einer CaCl_2 -Lösung anstelle von entionisiertem Wasser führt bei der Probe des Forststandortes zu einer 5-fach niedrigeren C-Ausbeute und bei der Maisstandort-Probe zu einer 3-fach niedrigeren. Die ^{14}C -Konzentration in der Probe des Forststandortes zeigt dagegen keinen signifikanten Unterschied bei der Verwendung der beiden Extraktionsmittel, während die ^{14}C -Konzentration der Probe des Maisstandortes bei der Verwendung von entionisiertem Wasser signifikant niedriger ist als bei der Verwendung der CaCl_2 -Lösung. Daneben sinkt der pH-Wert der Bodensuspensionen bei Verwendung der CaCl_2 -Lösung im Vergleich zu dem bei der Verwendung von entionisiertem Wasser um 0,3 Einheiten auf $7,11 \pm 0,05$ für die Proben des Maisstandortes bzw. auf $3,35 \pm 0,02$ für die Probe des Forststandortes. Nach Herbert und Bertsch (1995) führt eine Abnahme des pH-Wertes bei der Extraktion hingegen zu einer Steigerung der C-Ausbeute. Die Änderung des pH-Wertes durch die CaCl_2 -Lösung kann somit die niedrigere C-Ausbeute nicht erklären. Im Gegensatz dazu könnte die durch das entionisierte Wasser im Vergleich zur CaCl_2 -Lösung auftretende Dispergierung (Zsolnay 1996, Schaumann 2000, Chow et al. 2005), welche zu einer Erhöhung der extrahierten C-Menge führt, für die Zusammensetzung und damit die ^{14}C -Konzentration des extrahierten C verantwortlich sein. Weiterhin könnte auch die Ausfällung von unlöslichen Ca-Humus-Komplexen eine mögliche

Ursache für die Unterschiede zwischen den hier untersuchten Proben darstellen (vgl. Römken et al. 1996, Römken und Dörfing 1998). Gleichfalls können zwischen Wiederholungen der KWF auch Unterschiede bis zu 3 pMC auftreten, wie es in Kapitel 5.2.1.1 bereits erörtert wurde. Folglich könnte auch die Inhomogenität der Probe des Maisstandortes eine mögliche Ursache für die ^{14}C -Unterschiede zwischen den unabhängig voneinander durchgeführten Extraktionen sein. Der Verfasser geht jedoch davon aus, dass die Extraktion mit entionisiertem Wasser ein besseres Surrogat für DOM *in situ* darstellt, da einerseits zwischen der Extraktion mit entionisiertem Wasser und DOM *in situ* keine signifikanten Unterschiede im ^{14}C -Gehalt gefunden wurden (siehe Kapitel 5.2.1.5), andererseits es bei der Extraktion mit einer CaCl_2 -Lösung wahrscheinlich zu einer Fraktionierung der löslichen organischen Säuren anhand ihres Molekulargewichts kommt (Römken und Dörfing 1998).

Die C-Ausbeute bei der Verbrennung (Abb. 5.5, Anhang Tab. 1 und 4), die Rückschlüsse auf den Gehalt an mineralischen Partikeln erlaubt, weist im Falle des Forststandortes für das HWE einen höheren Wert auf als das KWF, während für den Maisstandort das HWE für die 2002er Probe einen ähnlichen und für die 2004er Probe einen niedrigeren Wert als das entsprechende KWF besitzt. Somit gibt es keinen generellen Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Extraktionstemperatur und dem Mineralgehalt der Extrakte. Ferner ist die C-Ausbeute bei der Verbrennung für die mit der CaCl_2 -Lösung extrahierten Fraktion sowohl für den Forst- als auch für den Maisstandort (Probe von 2005) geringer als für die entsprechende KWF. Dies ist durch die zugeführte Salzmenge der CaCl_2 -Lösung bedingt, welche nur teilweise an die Mineralphase sorbiert wird. Darüber hinaus ist die C-Ausbeute bei der Verbrennung für die KWF des Maisstandortes im Falle der 2005er Probe wesentlich höher als bei der 2002er bzw. 2004er Probe – ähnlich wie beim C-Gehalt der KWF. Die mutmaßlich erhöhte mikrobielle Aktivität bei der 2005er Probe (siehe oben) könnte neben der Erhöhung des C-Gehalts auch für die Unterschiede im Mineralanteil verantwortlich sein.

5.2.1.3 Einfluss der Extraktionsdauer

Bei der Extraktion mit Wasser werden in der Literatur sehr unterschiedliche Extraktionszeiten angegeben: von 15 min bis 24 h (Kaiser 2004). Um den Einfluss der Extraktionsdauer mit und ohne Hemmung der mikrobiellen Aktivität auf die Zusammensetzung der wasserextrahierten Komponenten zu untersuchen, wurde der ^{14}C - und C-Gehalt von Kaltwasser-Extrakten der Ap-M-Probe des Maisstandortes (Beprobung 2004) sowie der Ah-Probe des Forststandortes (Beprobung 2004) als Funktion der Zeit bestimmt (Abb. 5.6, Anhang Tab. 2). Für die Probe des Maisstandortes wurde die Zeitreihen-Extraktion nach Verfahren I (ohne Ultraschall, vgl. Kapitel 4.2.1.1) unter Verwendung von entionisiertem Wasser durchgeführt, während für die Probe des Forststandortes entionisiertes Wasser sowie eine die mikrobielle Aktivität hemmende 0,1 M AgNO_3 -Lösung als Extraktionsmittel eingesetzt wurden. Die Hemmung der mikrobiellen Aktivität wurde dabei mithilfe des *adenylate energy charge* (AEC) überprüft, welcher ein Maß für den energetischen Status der Zellen darstellt (Atkinson 1977, Andersen und Schoenau 1993).

Die Verwendung von entionisiertem Wasser führt sowohl bei der Probe des Maisstandortes als auch bei der Probe des Forststandortes zu einem Anstieg des extrahierten C mit zunehmender Extraktionsdauer. In beiden Fällen war der C-Gehalt des ersten Extraktes sehr ähnlich, etwa 6 mg C l^{-1} . Demgegenüber war der Endwert bei der Probe des Forststandortes 2,5-fach höher als bei der Probe des Maisstandortes und spiegelt damit den höheren C-Gehalt des Bodens am Forststandort wider. Dies deutet daraufhin, der anfängliche C-Gehalt der KWF ist unabhängig von dem des Gesamtbodens, während der Endwert von dem C-Gehalt des Gesamtbodens abhängt. Darüber hinaus stimmen die C-Gehalte der Langzeitextraktion nach 24 Std. sowohl für die Probe des Mais- als auch des Forststandortes (etwa 0,007 bzw. 0,01%-Bodengew.) gut mit denen des ursprünglichen Verfahrens I überein (vgl. Abb. 5.5, Anhang Tab. 1 und 4). Des Weiteren ist die Differenz zwischen dem C-Gehalt der KWF nach 8 und nach 24 Std. für die Probe des Maisstandortes gering.

Bei der Verwendung der AgNO_3 -Lösung zeigt der C-Gehalt für die Probe des Forststandortes deutliche Variationen, aber keinen Anstieg mit zunehmender Extraktionsdauer. Darüber hinaus hat der anfängliche C-Gehalt einen 5-fach höheren Wert als bei der Verwendung von entionisiertem Wasser. Erst nach etwa 30 Std. wird bei der Extraktion mit entionisiertem Wasser der mittlere C-Gehalt in der AgNO_3 -Lösung ($38,6 \text{ mg l}^{-1}$) erreicht. Ein Aufbrechen der Zellmembranen infolge der durch die Ag-Ionen veränderten Zellwand (Russel und Hugo 1994) könnte ein möglicher Grund für den höheren C-Gehalt zu Beginn sein. Dies kann jedoch

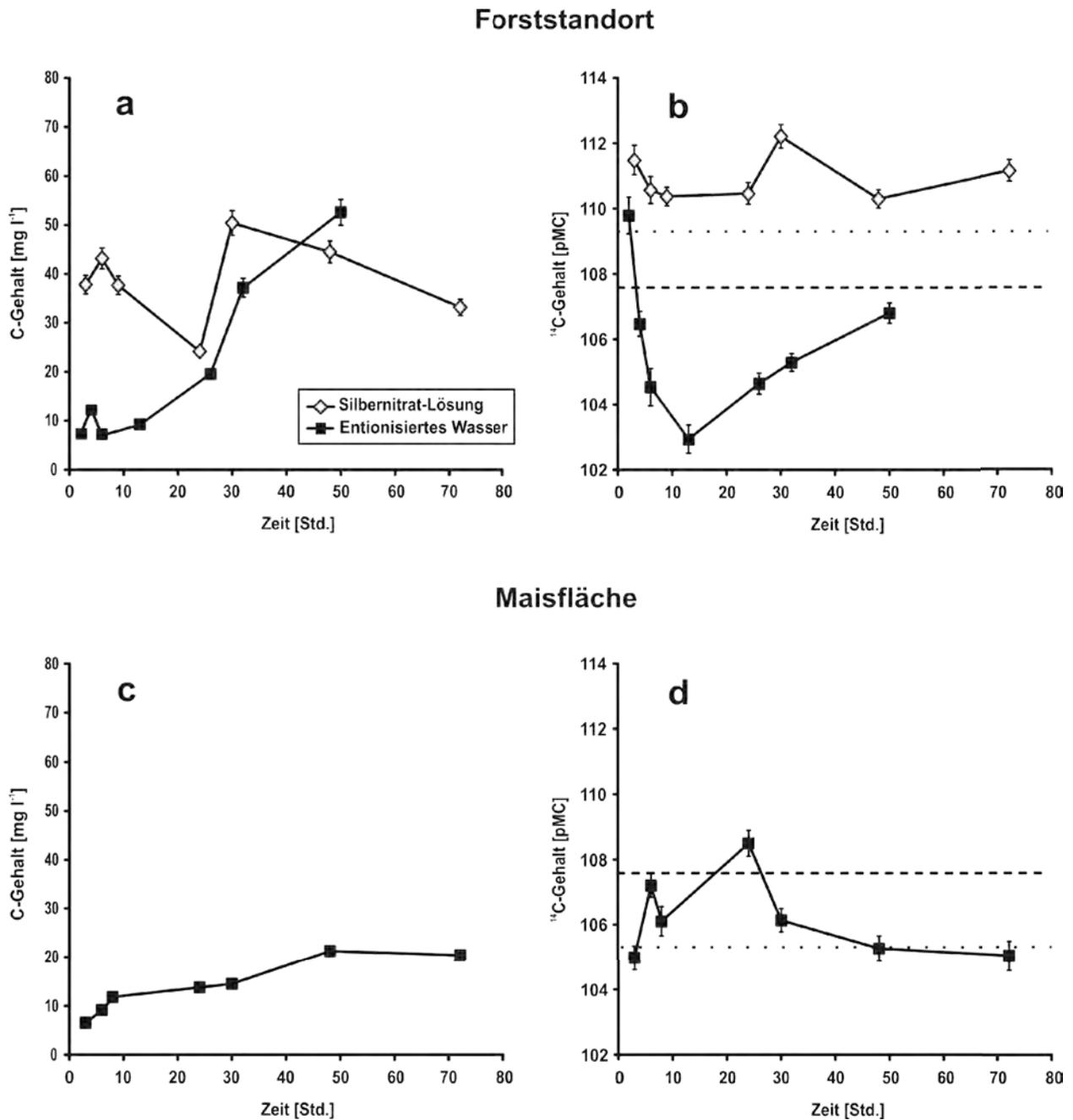


Abb. 5.6: ¹⁴C- und C-Gehalte von Kaltwasser-Extrakten der Ah-Probe des Forststandortes (a+b) und der Ap-M-Probe der Maisfläche (c+d) in Rothalmünster als Funktion der Zeit (siehe auch Anhang Tab. 2). Die gestrichelte Linie gibt den ¹⁴C-Gehalt der Atmosphäre im Sommer 2003 (Levin und Kromer 2005) und die gepunktete Linie den des Gesamtbodens der Maisfläche bzw. des Forststandortes wieder. Nicht dargestellte Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole.

ausgeschlossen werden, da sowohl in der Bodensuspension mit AgNO₃ nach 2 Std. als auch in der mit CaCl₂, welche den Zustand in der luftgetrockneten Bodenprobe wiedergibt, das Niveau des ACE als Maß für den metabolischen Status der Zellen (Mittelwert $0,476 \pm 0,056$ bzw. $0,513 \pm 0,021$) intakte Zellwände und im Ruhezustand befindliche Zellen widerspiegelt (vgl. Barette et al. 1988, Dyckmans et al. 2003). Die Verunreinigung des AgNO₃ mit C ist vernachlässigbar ($< 25 \mu\text{g C in } 1 \text{ g AgNO}_3$), wie eine Blindprobe zeigte, und kann damit die Unterschiede gleichfalls

nicht erklären. Des Weiteren kann der durch die Zugabe von AgNO_3 geringere pH-Wert der Bodensuspension ($3,01 \pm 0,02$) nicht für die höheren C-Gehalte verantwortlich sein, da ein pH-Wert des Extraktionsmittels von pH 2 oder weniger und damit ein pH-Wert der Bodensuspension von deutlich unter 2 notwendig ist, um die extrahierte C-Menge in sauren Waldböden zu erhöhen, wie es frühere Studien zeigten (Trumbore et al. 1992, Herbert und Bertsch 1995). Die höhere Ionenstärke infolge der Zugabe von AgNO_3 sollte im Vergleich zu entionisiertem Wasser zu einer geringeren extrahierten C-Menge führen – wie dies für andere Sulfat- und Nitratsalze beschrieben wurde (vgl. Herbert und Bertsch 1995). Die höhere Ionenstärke scheidet somit als mögliche Ursache ebenso aus. Andererseits kommt es in der Gegenwart bestimmter Ionen zu einer erhöhten C-Ausbeute bei der Extraktion, wie dies z. B. für SO_4^{2-} im Gegensatz zu NO_3^- gezeigt wurde (Herbert und Bertsch 1995). Dies deutet daraufhin, der hohe C-Gehalt zu Beginn ist bedingt durch die aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften bevorzugte Adsorption der Ag-Ionen an den Mineraloberflächen (Scheffer/Schachtschabel 1998, Jacobson et al. 2005) und der damit einhergehenden stärkeren Desorption von der über polyvalente Kationen gebundenen OBS. Weiterhin weisen die Ergebnisse daraufhin, die mögliche Denaturierung und damit die Ausfällung von Proteinen durch Ag-Ionen, auf die Rabilloud (1992) hinwies, ist in diesem Fall vernachlässigbar.

Die Ultraschallbehandlung des Verfahrens I wurde bei der Langzeit-Extraktion ausgelassen, da das Rühren mit dem Magnetrührer ein mögliches künstliches Gefüge (als Folge des Siebvorgangs) ebenfalls erfolgreich aufbrechen sollte. Durch das Rühren könnten ebenfalls kolloide Partikel freigesetzt werden. Die KWF hätten somit auch in diesem Fall einen höheren mineralischen Anteil. Die Mineralgehalte – berechnet auf Basis der C-Ausbeute bei der Verbrennung – der KWF des Mais- und Forststandortes liegen bei der Verwendung von entionisiertem Wasser im Bereich von 80 bis 90% und damit in derselben Größenordnung wie bei dem ursprünglichen Verfahren I. Dies zeigt, dass durch das Rühren – bei diesen stark schluffhaltigen Böden – eine ähnliche Menge an Kolloiden wie bei der Ultraschallbehandlung freigesetzt wird. Bei der Extraktion mit der AgNO_3 -Lösung ergeben sich hingegen Mineralgehalte für die Probe des Forststandortes von etwa 99%, vermutlich bedingt durch den hohen Anteil an AgNO_3 in der gefriergetrockneten Probe (Trockengewicht der Extrakte rund 16 mg ml^{-1} gegenüber den zugefügten $17 \text{ mg AgNO}_3 \text{ ml}^{-1}$ in der Ausgangslösung).

Die KWF zeigt bei der Verwendung von entionisiertem Wasser im Falle der Maisprobe einen deutlichen temporären Anstieg und im Falle des Forststandortes einen temporäre Rückgang im ^{14}C -Gehalt, wobei beide mit einem Anstieg im C-Gehalt einhergehen. Dagegen schwankt

sowohl der ^{14}C - als auch der C-Gehalt bei der AgNO_3 -Extraktion der Forststandort-Probe um einen scheinbaren Mittelwert mit einem Rückgang bis 24 Std. Extraktionsdauer, einem starken Anstieg nach 30 Std. und einem anschließenden Rückgang. Beide zeigen aber keinen Trend mit der Zeit. Die Schwankungen sind dabei wahrscheinlich auf die Auflösung von Ag-Humus-Komplexen und die Adsorption des Ag an Fe- und Tonpartikel zurückzuführen (vgl. Li et al. 2004, Jacobson et al. 2005). Bei der Verwendung von entionisiertem Wasser geht sowohl bei der Mais- als auch Forstprobe der Anstieg im ^{14}C -Gehalt der KWF mit einem starken Anstieg des C-Gehalts einher, während beim Rückgang des ^{14}C -Gehalts der C-Gehalt wesentlich weniger zunimmt. Dies deutet daraufhin, der ^{14}C -Anstieg ist bedingt durch die überproportionale Extraktion von Bomben- ^{14}C -reichen Komponenten, während der Rückgang in ^{14}C auf das starke Entfernen dieser zurückzuführen ist. Als wesentliche Quelle der Bomben- ^{14}C -reichen Komponenten sind dabei im Falle der Maisprobe die eingearbeiteten Ernterückstände der letzten Jahre bzw. im Falle des Forstes die aus der organischen Auflage (Oh-Horizont) verlagerten Nadelreste anzusehen (vgl. Kapitel 5.2.1.2). Die verschiedenartigen Quellen könnten weiterhin den unterschiedlichen Zeitpunkt des ^{14}C -Anstiegs während der Extraktion erklären, da die OBS auf Forstflächen eine wesentlich geringere Benetzbarkeit als auf Ackerflächen aufweist (Bachmann 1996, de Jonge et al. 2007) und somit erst nach längerer Befeuchtung vollständig an dem Extraktionsprozess teilnimmt, also eine andere Extraktionskinetik aufweist. Das Entfernen der Bomben- ^{14}C -reichen Komponenten ist demgegenüber höchstwahrscheinlich durch den mikrobiellen Abbau dieser bedingt.

Für die Annahme des mikrobiellen Abbaus spricht, dass jüngere, pflanzenbürtige Komponenten durch Mikroorganismen bevorzugt abgebaut werden, wie die Ergebnisse von Rethemeyer et al. (2004) zeigen, und ein starker temporärer Anstieg der mikrobiellen Aktivität durch das Wiederbefeuchten des Bodens in zahlreichen Studien bereits aufgezeigt wurde (z. B. Bottner 1984, Kuzyakov et al. 2000, Raubuch et al. 2002, Hamer et al. 2007). Im Falle der Maisprobe könnte somit zu Beginn der Extraktion die verstärkte Freisetzung von Bomben- ^{14}C -reichen Komponenten über den mikrobiellen Abbau dieser dominieren – im Gegensatz zu der Forstprobe. Des Weiteren sollte in Anlehnung an Scheffer/Schachtschabel (1998) eine mögliche Re-Adsorption während der Extraktion zudem zu einem bevorzugten Entfernen von humifizierten Komponenten führen. Allerdings kann die teilweise Re-Adsorption von Bomben- ^{14}C -reichen Komponenten als Grund für den bei der Verwendung von entionisiertem Wasser beobachteten Rückgang im ^{14}C -Gehalt nicht völlig ausgeschlossen werden.

Bei der Probe des Forststandortes stimmt weiterhin der anfängliche ^{14}C -Gehalt der KWF bei der Verwendung von entionisiertem Wasser gut mit dem mittleren ^{14}C -Gehalt der AgNO_3 -Lösung (110,95 pMC) überein, wobei in beiden Fällen der AEC-Wert auf im Ruhezustand befindliche Zellen hindeutet (0,513 bzw. 0,476). Demnach scheint die Zugabe von AgNO_3 keinen Einfluss auf die Zusammensetzung von wasserextrahierten Komponenten zu haben. Zudem korrespondieren die anfänglichen ^{14}C -Gehalte der KWF bei der Langzeitextraktion sowohl bei der Probe des Mais- als auch des Forststandortes gut mit den entsprechenden Werten der KWF nach dem ursprünglichen Verfahren I (vgl. Abb. 5.5, Anhang Tab. 1 und 4). Spätere Unterschiede zwischen der KWF nach dem ursprünglichen Verfahren I (Schütteln) und nach dem der Langzeit-Extraktion (Rühren) bei der Verwendung von entionisiertem Wasser sind wahrscheinlich auf eine größere Luftzufuhr durch das Rühren und damit auf eine höhere mikrobielle Aktivität während der Langzeitextraktion zurückzuführen. Das bedeutet, die KWF bei sehr kurzer Extraktionsdauer (weniger als 2 Std.) oder die KWF bei langer Extraktionsdauer und ohne Rühren (24 Std. oder mehr) stellen eine repräsentative Auswahl der OBS dar, während andere Extraktionsbedingungen zur Artefaktbildung führen können. Da unter *in situ*-Bedingungen im Bodenprofil gleichfalls von Kontaktzeiten zwischen Mineralphase und Bodenwasser von 24 Std. und mehr auszugehen ist, wird für die weiteren Untersuchungen (Kapitel 5.3.2) daher an einer Extraktionsdauer von 24 Std. bei der Extraktion mit Schütteln festgehalten, um ein bestmögliches Surrogat für DOM *in situ* darzustellen.

5.2.1.4 Anteil von kolloidalen Komponenten im Kaltwasser-Extrakt

Die geringe C-Ausbeute der Kaltwasser-Extrakte nach Verfahren I und II (siehe vorherige Kapitel) deuten auf die Existenz von Kolloiden in diesen hin. Kolloide sind dabei als Partikel mit einem Durchmesser zwischen 1 nm und 1 μm definiert und haben im Vergleich zu den gelösten Ionen (d. h. Größe < 1 nm) andere physiko-chemische Eigenschaften. So ermöglichen Kolloide den Transport stark sorbierender und damit eigentlich immobilere Stoffe, wie z. B. von Phosphaten und Schwermetallen. Weiterhin wird eine Veränderung der biologischen Verfügbarkeit der mit Kolloiden assoziierten Stoffe diskutiert (Kretzschmar et al. 1999). Darüber hinaus zeigten frühere Studien, dass einige Elemente im DOM und in Kaltwasser-Extrakten – insbesondere Fe, Al und P – in kolloidaler Form vorliegen, dies z. B. anhand von Ultrafiltration (Hens und Merckx 2002; Turner et al. 2004; Pokrovsky et al. 2005, 2006), Transmissionselektronenmikroskopie (Thompson et al. 2006) oder durch Röntgenspektalanalyse (Fedotov und Dobrovol'skii 2006). Die Studien weisen außerdem daraufhin, dass die Kolloide mit organischem Material assoziiert sind. Die organische Substanz in der kolloidalen Fraktion

wurde als überwiegend aus kohlenhydrat- oder proteinähnlichen Makromolekülen und zellulären Pflanzenresten bestehend beschrieben, während in der gelösten Fraktion vor allem Aminosäuren, Peptide und organische Säuren wie z. B. Zitronensäure gefunden wurden (Aiken und Leenheer 1993, van Hees et al. 2001, Lead und Wilkinson 2006).

Um die Menge von Kolloiden in der KWF nach dem modifizierten Verfahren I (ohne Ultraschall) zu untersuchen, wurde das Kaltwasser-Extrakt mittels Hochgeschwindigkeits-Zentrifugation in eine kolloidale (17 - 1000 nm) und eine gelöste Fraktion (< 17 nm) getrennt. Dabei wurden KWF von den Ah-Horizonten unter dem Fichtenforst in Rotthalmünster (Tiefenstufe 0-2 cm, Beprobung 2005) bzw. unter dem Laubforst in Steinkreuz (Tiefenstufe 2,5-5 cm) verwendet. Des Weiteren wurde der Anteil von Metallen und organischem C in der kolloidalen und der gelösten Fraktion sowie der ^{14}C -Gehalt beider Fraktionen bestimmt, um Unterschiede zwischen den Fraktionen und den beiden Standorten sowie die Herkunft des organischen C in beiden Fraktionen zu untersuchen.

Gehalt an C und Metallen in der kolloidalen und der gelösten Fraktion

Die KWF unter dem Nadelwald in Rotthalmünster enthält insgesamt mehr wasserextrahierbares Material ($310,1 \text{ mg l}^{-1}$) als das KWF unter dem Laubwald in Steinkreuz ($112,3 \text{ mg l}^{-1}$). Einen gleichen Trend zeigen auch die Gesamtgehalte an organischem C, Fe und Al in der KWF der beiden Standorte. Die Konzentration von organischem C unter Nadelwald ($125,4 \text{ mg l}^{-1}$) ist etwa 4-mal und die von Al und Fe ($6,04$ bzw. $4,54 \text{ mg l}^{-1}$) etwa 5-mal höher als unter Laubwald. Dies steht in Übereinstimmung mit früheren Studien, die wesentlich höhere Konzentrationen von organischem C und Metallen in DOM unter Nadel- als unter Laubwald berichteten (Hongve et al. 2000, Kalbitz et al. 2004b).

Die kolloidale Fraktion macht in Bezug auf die Menge an gesamt extrahierbarem Material unter dem Fichteforst 3,3 Gew.-% bzw. unter dem Laubforst 13,9 Gew.-% aus (Abb. 5.7a). Das Gesamtgewicht der getrockneten Kolloid-Fraktion an beiden Standorte ist allerdings sehr ähnlich. Dies zeigt, die insgesamt höhere Menge an extrahierten Komponenten unter Nadelwald ist auf eine größere absolute Menge an gelösten Komponenten zurückzuführen.

Neben der absoluten Menge sind auch die relative Zusammensetzung und die ^{14}C -Konzentration der kolloidalen Fraktion an beiden Standorten überraschenderweise – trotz der Stand-

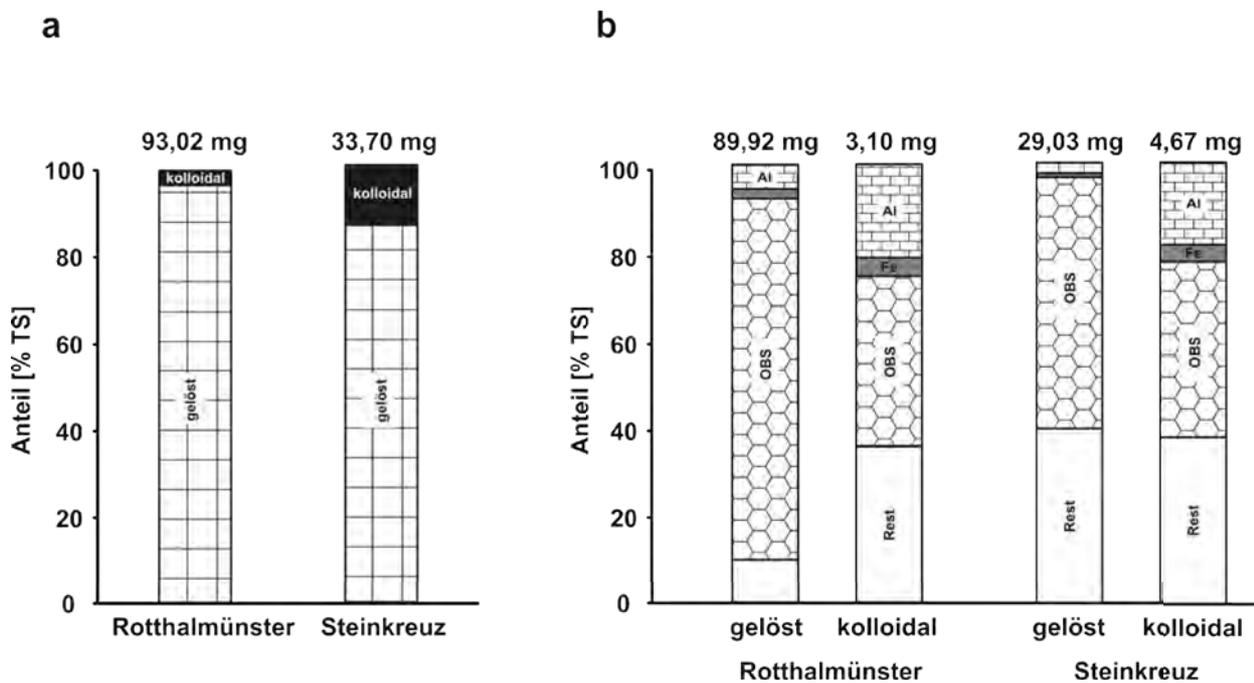


Abb. 5.7: Anteil der kolloidalen und der gelösten Fraktion an der KWF nach dem modifizierten Verfahren I (a) und ihre relative Zusammensetzung (b) für den Fichtenforst in Rotthalmünster (Beprobung 2005) und den Laubforst in Steinkreuz (siehe auch Anhang Tab. 19). Die Gehalte an Fe bzw. Al sind in Form des am häufigsten auftretenden Hydroxids Goethit bzw. Gibbsit dargestellt (Umrechnungsfaktor 1,591 bzw. 2,961). Für die organische Substanz wurde ein C-Gehalt von 50% angenommen.

ortunterschiede – sehr ähnlich: In beiden Fällen enthält die kolloidale Fraktion einen hohen Anteil an Al und organischem C (Abb. 5.7b, Anhang Tab. 19). Der nicht näher bestimmte Rest könnte in Anlehnung an frühere Untersuchungen von Wasser-Extrakten verschiedener Ackerböden zum größten Teil aus unterschiedlichen Phosphaten und Silikaten bestehen (Hens und Merckx 2002, Turner et al. 2004). Ob die Kolloide aus Silikaten aufgebaut sind, konnte aufgrund der fehlenden Kalibrierung des ICP-OES-Systems für Si leider nicht untersucht werden und wird in der Literatur weiterhin kontrovers diskutiert (vgl. Riise et al. 2000; Fedotov und Dobrovolskii 2006; Pokrovsky et al. 2005, 2006; Thompson et al. 2006). Der hohe Anteil an organischem C und das Vorkommen von Al und Fe in der kolloidalen Fraktion stimmen gut mit früheren Ergebnissen von einzelnen untersuchten Kolloiden überein (Fedotov und Dobrovolskii 2006, Thompson et al. 2006). Der in diesen Studien beschriebene Aufbau der Kolloide – Metalloxide belegt oder umschlossen mit organischem C – wird daher auch für die hier untersuchte kolloidale Fraktion angenommen.

Die gelöste Fraktion besteht im Gegensatz zu der kolloidalen Fraktion zum größten Teil aus organischem C, wobei die Fraktion unter Laubwald auch einen hohen Anteil des nicht näher bestimmten Restes beinhaltet (Abb.5.7b). Unter Berücksichtigung des höheren Anteils der ge-

lösten Fraktion an der Gesamtfracht der KWF bedeutet dies, der größte Teil des organischen C in der KWF ist gelöst (etwa 90% unter Nadel- bzw. 98% unter Laubwald). Ähnlich hohe Werte für den gelösten C wurden auch von Pokrovsky et al. (2005, 2006) für DOM-Proben aus verschiedenen russischen Böden bei einem *cut-off* der gelösten Fraktion von < 1 kDa berichtet. Es ist dementsprechend anzunehmen, dass ein großer Teil des wasserextrahierten Materials aus dem Oberboden leicht in den Unterboden verlagert werden kann oder sogar das Bodenprofil verlässt. Riise et al. (2000) berichteten in ihrer Ultrafiltrationsstudie hingegen davon, dass in dem von ihnen untersuchten Podsol unter Nadelwald der größte Teil des organischen C im DOM des A-Horizonts in kolloidaler Form (d. h. > 1 kDa) vorliegt. Dabei könnte der hohe Anteil an kolloidalen C in der Studie von Riise et al. (2000) durch niedrigere pH-Werte der DOM-Proben des Podsoles im Vergleich zu den pH-Werten zwischen 4 und 7 der DOM-Proben in den Studien von Pokrovsky und Mitarbeitern bedingt sein, da sehr niedrige pH-Werte zu einem verstärkten Fouling (Zusetzen) der Ultrafiltermembran und damit zu einer verstärkten Retention auch kleinerer Partikel führen (Braghetta et al. 1992, García-Molina et al. 2006). Riise und Mitarbeiter geben allerdings in ihrer Studie keine pH-Werte der DOM-Proben selbst an.

Der Hauptanteil des Al und Fe in der KWF (etwa 68% unter dem Laub- bzw. 90% unter dem Nadelforst) befindet sich – ähnlich wie der des organischen C – in der gelösten Fraktion (vgl. Abb. 5.7 a, b). Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen früherer auf podsoliierten Böden in Russland und Skandinavien durchgeführten Studien, wonach der Hauptanteil von Al und Fe in kolloidaler Form vorläge (Riise et al. 2000, Pokrovsky et al. 2005). Der höhere Anteil der kolloidalen Metalle könnte dabei durch den Podsolierungsprozess bedingt sein, welcher u. a. durch eine starke Verlagerung von Al und Fe innerhalb des Profils gekennzeichnet ist.

¹⁴C-Gehalt der kolloidalen und der gelösten Fraktion

Die ¹⁴C-Gehalte der kolloidalen und der gelösten Fraktionen sowie der Ah- und organischen Auflagehorizonte übersteigen deutlich das Niveau der rezenten Atmosphäre von 106,8 pMC im Sommer 2004 (pers. Mitteilung Ingeborg Levin 2006, Universität Heidelberg), wie Abb. 5.8 zeigt. Diese hohen ¹⁴C-Gehalte belegen das Vorhandensein von organischer Substanz vergangener Jahre, in denen die Atmosphäre höhere Bomben-¹⁴C-Werte aufwies. Die kolloidale Fraktion zeigt bezüglich ihrer ¹⁴C-Konzentration keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Standorten auf. Weiterhin weist die kolloidale Fraktion keinen statistisch signifikanten Unterschied im ¹⁴C-Gehalt zu den Ah-Horizonten auf, in dem Nadelforst auf dem

1- σ - und in dem Laubforst auf dem 2- σ -Niveau (vgl. auch Anhang Tab. 19). In dem Laubforst weist zudem der ^{14}C -Gehalt der kolloidalen Fraktion einen ähnlichen Wert wie der des L-Horizontes auf, die Differenz überschreitet gerade einmal das 2- σ -Signifikanz-Niveau. Frühere Studien konnten jedoch zeigen, das Sickerwasser des L-Horizontes leistet sowohl unter Laub- als auch Nadelforst keinen signifikanten Beitrag zum DOM des Mineralbodens (Fröberg et al. 2003, 2006, 2007; Kalbitz et al. 2007). Der Vergleich der ^{14}C -Gehalte deutet dementsprechend daraufhin, dass die kolloidalen Fraktionen aus den Ah-Horizonten selbst stammen.

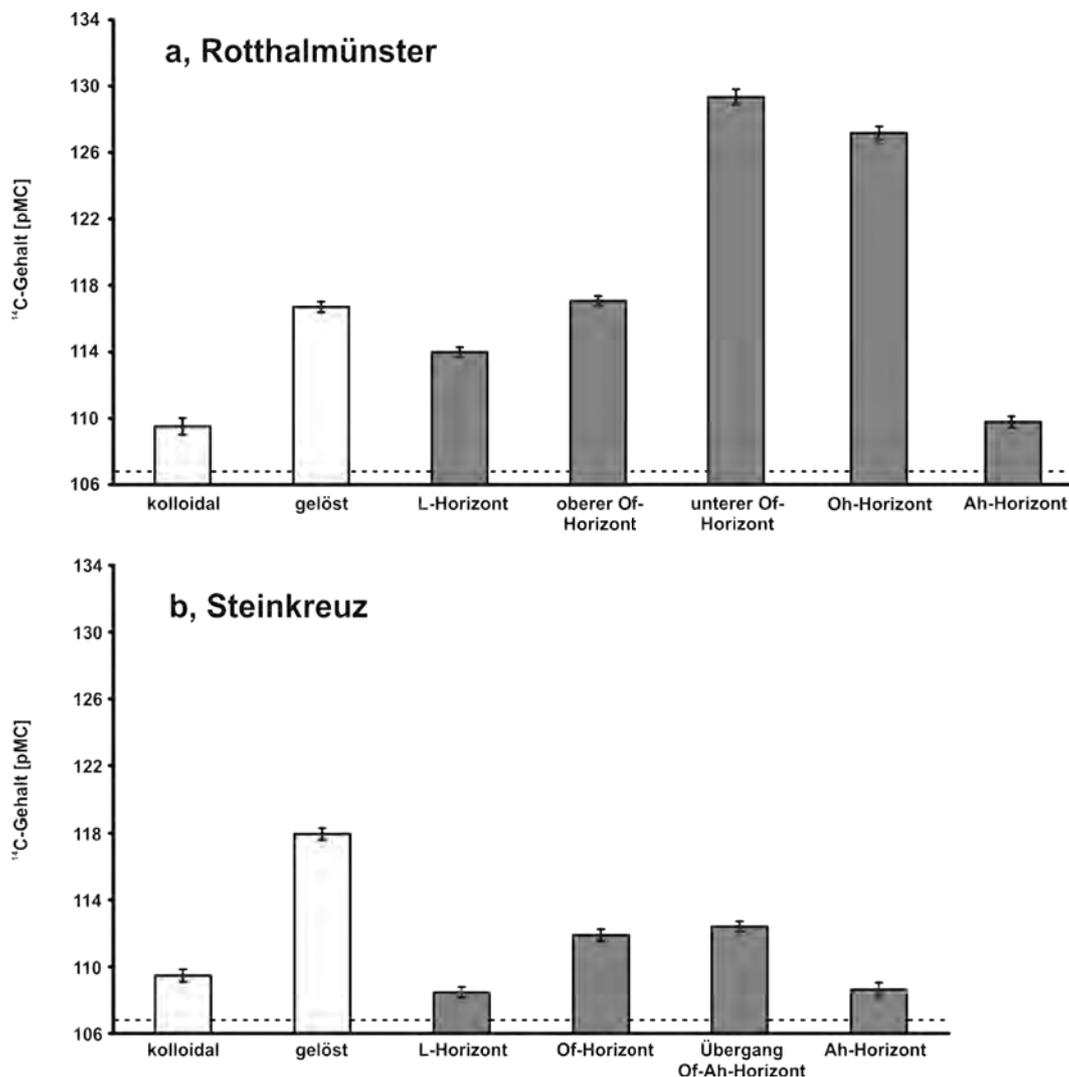


Abb. 5.8: ^{14}C -Gehalte der kolloidalen und gelösten Fraktion der KWF nach dem modifizierten Verfahren I sowie des Gesamtbodens einiger Horizonte für den Fichtenforst in Rotthalmünster (a) und den Laubforst in Steinkreuz (b) aus der Probenahme 2005 (siehe auch Anhang Tab. 7, 18 und 19). Die gepunktete Linie gibt jeweils den ^{14}C -Gehalt der Atmosphäre im Sommer 2004 wieder (pers. Mitteilung Ingeborg Levin 2006, Universität Heidelberg).

Die ^{14}C -Konzentrationen der gelösten Fraktionen unterscheiden sich signifikant voneinander und auch von denen der kolloidalen Fraktionen (Abb. 5.8 a, b). In Rotthalmünster unter dem

Nadelforst ist der ^{14}C -Gehalt der gelösten Fraktion ähnlich dem des oberen Of-Horizontes ($\Delta = 0,36 \text{ pMC} < 0,42 \text{ pMC} = 1\sigma$, vgl. Anhang Tab. 19), während in Steinkreuz unter dem Laubforst die gelöste Fraktion die ^{14}C -Gehalte der organischen Auflagehorizonte und des Ah-Horizontes klar überschreitet. Der höhere Bomben- ^{14}C -Gehalt des unteren Of- sowie des Oh-Horizontes in dem 10 cm mächtigen feinhumusreichen Moder unter dem Nadelforst zeigt die Existenz von älterem, Bomben- ^{14}C -reichen Pflanzenmaterial an. Der geringmächtige (1,5 cm) mullartige Moder unter dem Laubforst weist hingegen keine dermaßen starke Beeinflussung durch Bomben- ^{14}C auf. Der mullartige Moder konnte aufgrund der geringen Mächtigkeit (vgl. Tab. 5.4) aber nur in einen L- und Of-Horizont separiert werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die organische Auflage des Laubforstes eine Schicht mit einem ähnlich hohen ^{14}C -Gehalt wie die gelöste Fraktion beinhaltet, da der Forst schon vor dem Bomben- ^{14}C -Peak im Jahre 1963 existierte. Der hohe ^{14}C -Gehalt der gelösten Fraktion lässt darauf schließen, die OBS in dieser Schicht – welche weiterhin abgebaut wird – trägt überproportional zu der gelösten Fraktion bei.

Tab. 5.4: C-Gehalte und Tiefenstufen der organischen Auflagehorizonte und des Ah-Horizontes für den Fichtenforst in Rotthalmünster und den Laubforst in Steinkreuz aus der Probenahme 2005

Horizont	Rotthalmünster		Steinkreuz	
	C-Gehalt [%]	Tiefestufe [cm]	C-Gehalt [%]	Tiefestufe [cm]
L	47,7	+10 – +9	50,7	+1,5 – +1,0
Of (oberer Teil)	49,0	+9 – +7	-	-
Of (unterer Teil)	45,7	+7 – +4	-	-
Of	-	-	32,5	+1,0 – +0,2
Übergang Of/Ah	-	-	10,1	+0,2 – 0,2
Oh	31,9	+4 – 0	-	-
Ah	6,5	0 – 2	5,5	2,5 – 5

Die C-Ausbeute bei der Verbrennung (Tab. 5.4) weist auf einen hohen Mineralanteil (zwischen 35 und 80%) im Oh-Horizont unter dem Nadelforst ebenso wie im Of- Horizont und in dem Übergang zwischen Of- und Ah-Horizont des Laubforstes hin. Die hohen Mineralanteile im Of- bzw. Oh-Horizont können dabei durch Akkumulation von natürlichen bzw. technogenen Stäuben (Sticher et al. 1975, Klose und Makeschin 2003, Küfmann 2003) oder durch Bioturbation – bei der vorrangig Bodenmaterial auf die Bodenoberfläche abgelegt wird (Scheffer/Schachtschabel 1998) – bedingt sein. Die niedrigen pH-Werte im Ah-Horizont in Rotthal-

münster und Steinkreuz (3,07 bzw. 3,54) sprechen aber gegen die Bioturbation als Ursache, da das Auftreten der wühlenden Meso-, Makro- und Megafauna stark mit sinkendem pH-Wert abnimmt. Insbesondere fehlen die stark wühlenden Regenwürmer im Mineralboden bei pH-Werten $< 3,5$ (vgl. Ammer und Makeschin 1994, Geissen 2000, Salmon et al. 2006). Weiterhin nimmt in der organischen Auflage von sauren Waldböden die Aktivität der saprophagen Bodenfauna (Reduzenten der abgestorbenen OBS) mit zunehmender Tiefe von der Oberfläche ab (Geissen et al. 2007), sodass auch in den L-Horizonten erhöhte Mineralanteile zu erwarten wären – entgegen den Beobachtungen in dieser Arbeit.

Des Weiteren unterscheiden sich beispielhaft die Partikeltypen im Oh-Horizont in Rotthalmünster in ihrer Morphologie deutlich von denen des Ah-Horizontes, wie der Vergleich der REM-Aufnahmen zeigt (Abb. 5.9, 5.10). Die Partikel des Ah-Horizontes weisen insbesondere Aggregatüberzüge und Verkittungen sowie kleinräumige Ausfällungen auf Mineraloberflächen auf, wie sie als Folgen der Silikatverwitterung in stark sauren Böden beschrieben wurden (vgl. z. B. Veerhoff und Brümmer 1993). Anhand der Morphologie konnten zudem der Großteil der Partikel aus dem Oh-Horizont (Abb. 5.9a-c) sowie ein Partikel aus dem Ah-Horizont (Abb. 5.10c) als Phytolith identifiziert werden. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Phytolithe aus der Familie der Kieferngewächse (*Pinaceae*, Abb. 5.9c, vgl. Carnelli et al. 2004) und der Ordnung der Buchenartigen (*Fagales*, Abb. 5.9a und Abb. 5.10c, pers. Mitteilung Katharina Neumann 2007, Universität Frankfurt) sowie um Phytolithe der Besenheide (*Calluna vulgaris*, Abb. 5.9b, vgl. Carnelli et al. 2004). Die EDX-Messungen dieser Partikel weisen einen hohen Anteil an Si und einen geringen Anteil anderer Metalle auf. Damit unterstützen sie die morphologische Klassifizierung als Phytolith (Bio-Opal) – mit Ausnahme des als Phytolith der Besenheide klassifizierten Partikels, welcher einen höheren Anteil an Al und Fe als Si aufweist. Zudem deuten die wiederholten EDX-Messungen im Falle des Phytoliths der Besenheide (Abb. 5.9b) und eines nicht pflanzenbürtigen Mineralpartikels (Abb. 5.9d) daraufhin, die morphologisch einheitlichen Phytolithe sind auch hinsichtlich ihres Pauschalchemismus weitgehend einheitlich, während die anderen hier untersuchten Mineralpartikel sowohl morphologisch als auch hinsichtlich des Pauschalchemismus heterogen sind. Des Weiteren schließen die EDX-Ergebnisse das Vorkommen technogener Stäube, welche Si nur in Spuren enthalten (vgl. Neinavaie et al. 2000), in der organischen Auflage aus. Insgesamt ist sowohl für den Nadelforst in Rotthalmünster als auch für den Laubforst in Steinkreuz davon auszugehen, dass die mineralischen Partikel in der organischen Auflage überwiegend pflanzenbürtig sind und die Durchmischung zwischen der organischen Auflage und dem Mineralboden vernachlässigbar ist.

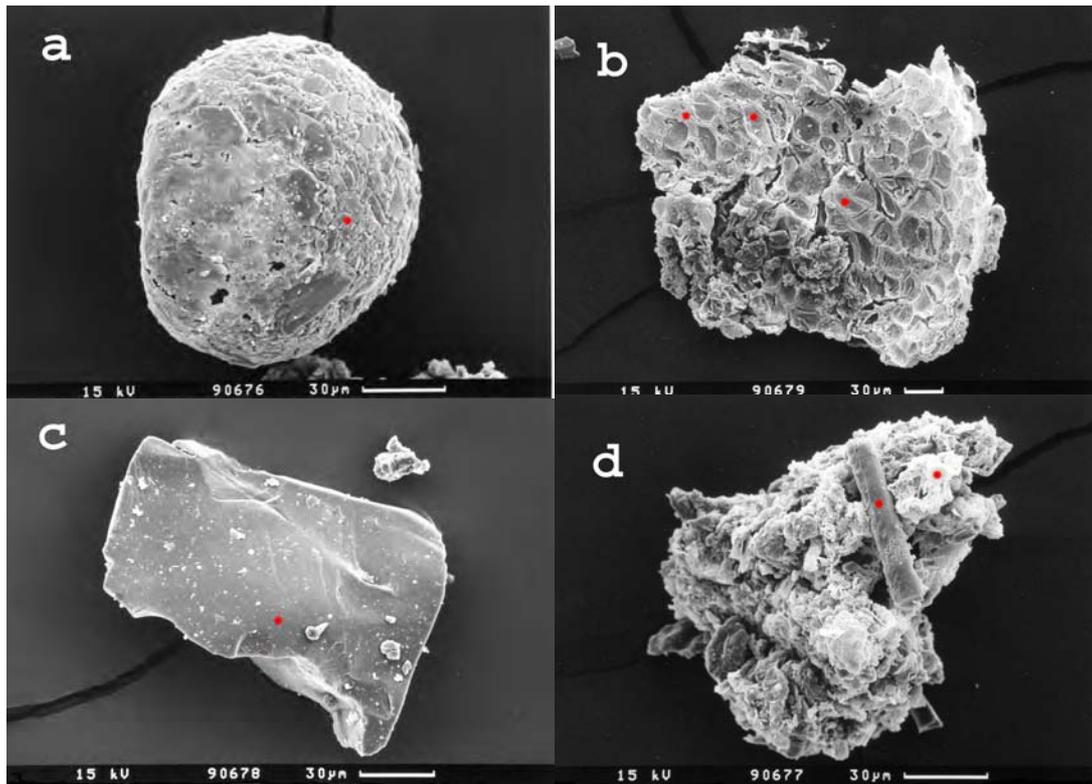


Abb. 5.9: Rasterelektronische Aufnahmen unterschiedlicher Partikel des Glührückstandes aus dem Oh-Horizont des Forststandortes in Rothalmünster. Der rote Punkt gibt den Messbereich für die EDX-Messung wieder.

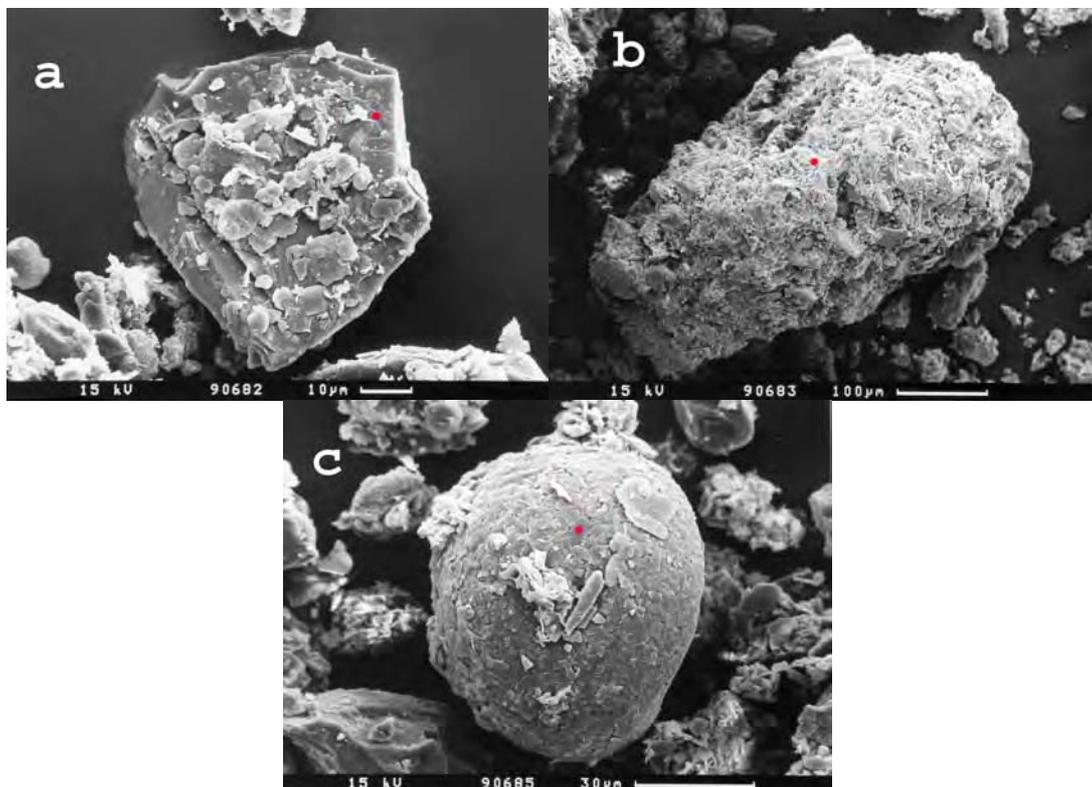


Abb. 5.10: Rasterelektronische Aufnahmen unterschiedlicher Partikel des Glührückstandes aus dem Ah-Horizont des Forststandortes in Rothalmünster. Der rote Punkt gibt den Messbereich für die EDX-Messung wieder.

Im Gegensatz zu den organischen Auflagehorizonten ist die Übergangsschicht Of/Ah am Standort Steinkreuz stark (rund 85%) durch Material aus dem Ah-Horizont geprägt, aufgrund der Einbeziehung einer dünnen Schicht des Ah-Horizontes bei der Beprobung. Da der ^{14}C -Gehalt des Ah-Horizontes geringer ist als der der Übergangsschicht (Abb. 5.8), muss die partikuläre OBS innerhalb der Übergangsschicht – dies aufgrund der Beimischung von Material des Ah-Horizontes – einen höheren ^{14}C -Gehalt aufweisen als die Übergangsschicht insgesamt. Angesichts der Separierung in lediglich L- und Of-Horizont könnte somit die Übergangsschicht die Quelle für die gelöste Fraktion darstellen. Dies unterstützt die Vermutung von Fröberg et al. (2006), wonach DOM in Mineralböden eine Mischung von aus der organischen Auflage verlagertem und wasserlöslicher OBS des Mineralbodens selber darstellt. Die unterschiedliche Herkunft der kolloidalen und gelösten Fraktion zusammen mit dem höheren Anteil der gelösten Fraktion am gesamten C-Gehalt der KWF (siehe oben) deuten außerdem daraufhin, die organische Auflage stellt die Hauptquelle für DOC in mineralischen Oberböden dar, wie dies auch Peichl et al. (2007) anhand von DOC-Flussraten folgerten. Für eine weitere Diskussion dieses Aspektes sei auf Kapitel 5.3.1 verwiesen.

Hohe, über dem rezenten ^{14}C -Gehalt der Atmosphäre liegende Werte weisen im Allgemeinen auf eine längere mittlere Verweilzeit der OBS infolge des seit Ende des Jahres 1963 stark zurückgehenden ^{14}C -Gehalts der Atmosphäre hin (vgl. Kapitel 3.3.1). Im Falle der Bodenprofile hier wird als Folge der kontinuierlichen Zufuhr der Streu von oben und des nach unten erkennbaren morphologischen Abbaus der Streu (d. h. die Ausweisung von unterschiedlichen Auflage-Horizonten) ein mit der Tiefe zunehmendes Alter erwartet. Der mit der Tiefe erst zunehmende und dann wieder abnehmende ^{14}C -Gehalt in den untersuchten Horizonten (Abb. 5.8) spiegelt demnach den atmosphärischen ^{14}C -Bombenpeak wider (vgl. Kapitel 3.3.1). Dementsprechend wird der im Vergleich zu den darüber liegenden Horizonten niedrigere ^{14}C -Gehalt der Ah-Horizonte (Abb. 5.8) als eine Mischung aus älterem prä-Bomben- ^{14}C -Material und aus der organischen Auflage verlagertem Bomben- ^{14}C angesehen. Jedoch könnte ein hoher Eintrag von rezentem wurzelbürtigen Material zusammen mit dem verlagerten Bomben- ^{14}C -Material der organischen Auflage gleichfalls den beobachteten niedrigeren ^{14}C -Gehalt der Ah-Horizonte erklären.

Feinwurzeln weisen gegenüber Grobwurzeln eine kürzere Umsatzrate von etwa $2,0 \text{ a}^{-1}$ auf (Ostonen et al. 2005) und stellen demzufolge eine rezente Quelle für die OBS-Fraktion $< 2 \text{ mm}$ dar. Die jährlich produzierte Menge an Feinwurzelbiomasse in den oberen 20 cm des Mineralbodens liegt im Bereich von 360 g m^{-2} unter einem Buche-Eichen-Forst (Tateno et al.

2004) bzw. im Bereich von 90 g m^{-2} unter einem Fichtenforst (Ostonen et al. 2005). Dabei nimmt der Anteil der Feinwurzeln innerhalb der obersten 20 cm mit der Tiefe stark ab (vgl. Ostonen et al. 2005). Dies erlaubt eine Abschätzung des jährlichen C-Eintrags durch die Feinwurzelbiomasse unter den Annahmen, dass (1) 50% der Feinwurzelbiomasse in den untersuchten Ah-Horizonten (Tiefenabschnitt 0-2 cm unter dem Nadelforst bzw. 2,5-5 cm unter dem Laubforst) enthalten ist und (2) die Feinwurzelbiomasse einen C-Gehalt von 50% aufweist. Es ergibt sich demnach ein jährlicher C-Eintrag in den Ah-Horizont durch die Feinwurzel von 90 g m^{-2} unter dem Laubforst bzw. von $22,5 \text{ g m}^{-2}$ unter dem Nadelforst. Im Vergleich zu dem C-Vorrat der beiden Ah-Horizonte (jeweils etwa 1400 g m^{-2} , vgl. Kapitel 5.3.1) bedeutet dies, der jährliche Eintrag durch die Feinwurzeln entspricht etwa 6% des C-Vorrates unter dem Laubforst bzw. 2% des C-Vorrates unter dem Nadelforst. Die Feinwurzelbiomasse kann somit bei einem angenommenen exponentiellen Abbau infolge ihrer geringen jährlichen Produktionsrate sowie ihrer schnellen Umsatzrate nicht die benötigte Menge an rezenter OBS erbringen, um den beobachteten Rückgang im ^{14}C -Gehalt zwischen dem tieferen Teil der organischen Auflage und dem Ah-Horizont (Abb. 5.8) zu erklären; hierfür wäre ein mindestens 10-fach höherer C-Eintrag notwendig. Der geringere ^{14}C -Gehalt der Ah-Horizonte als auch der kolloidalen Fraktionen ist somit auf einen hohen Anteil an prä-Bomben- ^{14}C und einen geringeren Anteil an Bomben- ^{14}C zurückzuführen und weist demzufolge auf einen Anteil stabilisierter OBS in diesen Fraktionen hin.

Implikationen der kolloidalen Fraktion

Aufgrund der stabilisierten organischen Substanz scheint die kolloidale Fraktion der refraktären C-Fraktion zu entsprechen, welche in DOM-Inkubations-Studien gefunden wurde (Boissier und Fontevielle 1993, Kalbitz et al. 2003a, Kiikkilä et al. 2006, Chow et al. 2006). Die refraktäre Fraktion weist allerdings den scheinbaren Widerspruch auf, dass sie an Kohlenhydraten angereichert ist, obwohl Kohlenhydrate im Allgemeinen bevorzugt von Mikroorganismen abgebaut werden (Kalbitz et al. 2003b). Frühere Studien konnten jedoch zeigen, dass es durch Zugabe von Al-Salzen zu einer Stabilisierung des DOM kommt (Schwesig et al. 2003, Scheel et al. 2007). Die refraktäre Fraktion könnte also durch die Metalloxid-OBS-Assoziierung in der kolloidalen Fraktion begründet werden.

Des Weiteren könnte die Verlagerung von organo-metallischen Partikeln im DOM, also von den hier gefundenen Kolloiden, die an Schichtgrenzen auftretenden Humusbänder (beschrieben von z. B. Wiechmann 1978) mit einem einfachen mechanistischen Modell erklären: Das Boden-

wasser staut sich unter ungesättigten Bedingungen an der Schichtgrenze infolge des Porensprungs, die Geschwindigkeit des Bodenwassers nimmt stark ab und es kommt zum Absetzen der Partikel in den Poren (vgl. Miyazaki 1988, McCracken et al. 2002, Siemens et al. 2004, de Jonge et al. 2004), während gelöste Stoffe über Filmfluss an den Oberflächen benachbarter Mineralkörner langsam vertikal weiter transportiert werden (vgl. Lu et al. 1994). Dieses Modell könnte auch das von Zhao et al. (2007) beschriebene Phänomen erklären, wonach Ca, nicht aber Cu und Zn durch DOM über künstlich aufgebaute Schichtgrenzen transportiert werden, da Cu und Zn im Gegensatz zu Ca überwiegend mit kolloidalem Fe assoziiert sind (Zhang et al. 2003).

5.2.1.5 Kaltwasser-Extrakt als Surrogat für DOM

Kaltwasser-Extrakte werden in der Literatur häufig als Äquivalent für DOM *in situ* verwendet, insbesondere bei der Untersuchung von landwirtschaftlichen Böden, da in diesen Fällen der Einbau von Saugkerzen oder Lysimetern nicht möglich ist (Chantigny 2003). Allerdings besteht in der Literatur Uneinigkeit darüber, ob Kaltwasser-Extrakte ein akzeptables Surrogat für *in situ* gewonnenes DOM darstellen (Trumbore et al. 1992, Zsolnay 2003, Fröberg et al. 2003, Michalzik et al. 2003, Hagedorn et al. 2004, Landgraf et al. 2006, Malinina et al. 2007, Rennert et al. 2007). Dies mag zum Teil dadurch begründet sein, dass Saugkerzen bzw. Lysimeter nur Zugang zu Bodenwasser in Mittel- und Grobporen (0,2 - 50 μm) bzw. in Makroporen ($> 50 \mu\text{m}$) haben, während bei der Extraktion durch die vorherige Zerstörung des Gefüges ein Zugang zu allen potenziell wasserlöslichen Komponenten besteht (vgl. Grossmann und Udluft 1991, Zsolnay 2003, Hagedorn et al. 2004). Darüber hinaus wird bei der Extraktion die Menge und Zusammensetzung des C von vielen Faktoren wie Extraktionsmittel, Extraktionsdauer etc. beeinflusst, wie es in den vorherigen Kapiteln beschrieben wurde.

Um die Vergleichbarkeit des nach dem modifizierten Verfahren I hergestellten KWF mit *in situ* gewonnenem DOM zu untersuchen, werden im Nachfolgenden DOM-Proben aus Saugkerzen und KWF von zwei Flächen mit unterschiedlicher Landnutzung am Standort Bad Lauchstädt hinsichtlich ihres C-, ^{14}C - und Mineral-Gehalts sowie ihrer Konzentration an Salzen, Al und Fe miteinander verglichen (Tab. 5.5, Anhang Tab. 13).

Auf der Fläche mit dem Fruchtwechsel weist der ^{14}C -Gehalt der KWF keinen signifikanten Unterschied zu dem der DOM-Probe auf ($\Delta^{14}\text{C} = 0,55 \text{ pMC} < 1,43 \text{ pMC} = 2 \sigma$). Auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zeigen keine Auffälligkeiten im Vergleich zueinander (vgl. Anhang Tab. 13). Dagegen

Tab. 5.5: ^{14}C - und C-Gehalte, die berechneten Mineralanteile sowie die Salz- (TDS), Al- und Fe-Konzentrationen von Kaltwasser-Extrakten aus Unterbodenproben (30-45 cm Tiefe) bzw. von entsprechenden DOM-Proben in Bad Lauchstädt

Nutzung	Fraktion	C-Gehalt [mg/l]	^{14}C -Gehalt [pMC]	Mineralgehalt [% TS] ¹	TDS [mg/l]	Al [mg/l]	Fe [mg/l]
Fruchtwechsel	KWF	10,1 ± 0,5	91,97 ± 0,46	86,2	160,9 ± 1,6	0,26 ± 0,01	0,42 ± 0,01
	DOM	21,8 ± 0,9 [°]	91,42 ± 0,55	98,4	810,8 ± 8,1	°	°
Schwarzbrache	KWF	6,0 ± 0,3	87,74 ± 0,48	88,6	149,6 ± 1,5	0,28 ± 0,01	0,48 ± 0,01
	DOM*	5,7 ± 0,2 [°]	67,25 ± 0,91	99,6	750,8 ± 7,5	0,17 ± 0,005	0,69 ± 0,01

* abweichend aus 90 cm Tiefe + pers. Mitteilung Katrin Kuka 2007, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

¹ berechnet aus der CO_2 -Ausbeute, C-Gehalt der OBS von 50% angenommen

[°] Messung fehlgeschlagen

unterscheiden sich die anderen Messwerte deutlich. Überraschenderweise ist dabei die C-Konzentration der DOM-Probe etwa 2-mal höher als die der KWF. Frühere Studien konnten allerdings zeigen, dass die C-Konzentration von sowohl Kaltwasser-Extrakten als auch von DOM in landwirtschaftlich genutzten Böden positiv mit der eingesetzten (Chapman et al. 1997, Kaiser et al. 2001, Zsolnay 2003, Rees und Parker 2005) bzw. mit der durch den Boden sickenden Wassermenge korreliert (Mertens et al. 2007). Die höheren C-Konzentrationen im DOM können somit durch die Zugehörigkeit von Bad Lauchstädt zum Mitteldeutschen Trockengebiet und die sehr trockene Witterung in 2006 sowie den damit sehr geringen Wasserfluss erklärt werden (pers. Mitteilung Katrin Kuka 2007, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH). Die höhere Salzkonzentration im DOM im Vergleich zum KWF zusammen mit dem höheren berechneten Mineralanteil (auf Basis der CO_2 -Ausbeute) deuten daraufhin, dass im DOM insgesamt mehr Salze enthalten sind. Dies ist vermutlich auf die Verwendung von entionisiertem Wasser bei der Extraktion bzw. auf die Ionenfracht des durch den Boden sickenden Regenwassers zurückzuführen. Ob die hier untersuchte DOM-Probe im gleichen Umfang kolloidale Partikel enthält wie die KWF, wie es der generelle Vergleich mit anderen DOM-Proben in Kapitel 5.2.1.4 vermuten ließe, konnte darüber hinaus leider nicht untersucht werden – aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Probemenge.

Für die Schwarzbrachefläche stand aufgrund der trockenen Witterung in 2006 nur eine DOM-Probe aus 90 cm Tiefe zur Verfügung. Bedauerlicherweise war die Beprobung des Bodens in

dieser Tiefe technisch nicht möglich (pers. Mitteilung Katrin Kuka 2007, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH). Ein direkter Vergleich ist dementsprechend an dieser Stelle nicht möglich. Ein Vergleich der DOM-Proben der beiden Flächen weist aber daraufhin, dass der ^{14}C -Gehalt des DOM genau wie jener der KWF und des Gesamtbodens (vgl. Kapitel 5.3.2) mit zunehmender Tiefe abnimmt. Dies unterstützt die Annahme, dass DOM in tieferen Horizonten zum Teil von der dort vorhandenen OBS stammt (vgl. Kapitel 5.2.1.4). Ferner ist das Fe/Al-Verhältnis im DOM unter der Schwarzbrache wesentlich höher als in der entsprechenden KWF. Dies könnte durch Sorptionsprozesse der Metalle an der keramischen Oberfläche der Saugkerze (vgl. Grossmann und Udluft 1991), durch unterschiedliche Fe-Gehalte oder durch unterschiedliche Redox-Potentiale in den verschiedenen Tiefen bedingt sein. Eine Veränderung des DOC-Gehalts durch Sorptionsprozesse schlossen dagegen Vinther et al. (2006) anhand von Vergleichsmessungen von mit Saugkerzen aus unterschiedlichen Materialien gewonnenem DOM aus.

Insgesamt lassen die Ergebnisse eine gute Übereinstimmung in der isotopisch-chemischen C-Zusammensetzung zwischen KWF nach dem modifizierten Verfahren I und DOM vermuten, während die Konzentration an C und Salzen methodisch bedingt variiert. Unter der begründeten Annahme, dass der Anteil an gelösten bzw. kolloidal vorliegenden Substanzen in der KWF und im DOM sehr ähnlich ist (vgl. Kapitel 5.2.1.4), stellt die KWF nach dem modifizierten Verfahren I somit für qualitative und prozessaufklärende Untersuchungen ein akzeptables Surrogat für DOM *in situ* dar, während es bei Bilanzierungen des Transport auf Grundlage der KWF zu einer Unterschätzung der realen Verhältnisse kommen kann.

5.2.2 Vergleich der Pyrophosphat-Extrakte zweier Verfahren

In den Extraktionsverfahren I und II schließt sich an die Wasser-Extraktion eine Extraktion mit Na-Pyrophosphat an. Damit soll die über polyvalente Kationen an die Mineralphase gebundene OBS separat extrahiert werden, indem die polyvalenten Kationen durch das Pyrophosphat-Ion komplexiert werden (= Auflösung der Bindung zwischen OBS und Mineralphase) und somit die OBS wie auch die polyvalenten Kationen in die wässrige Phase gelangen (Alexandrova 1960, Schnitzer und Schuppli 1989). Im Gegensatz zu den zahlreichen Untersuchungen zu der Extraktion mit Wasser gibt es nur sehr wenige Studien über mögliche Einflussfaktoren bei der Na-Pyrophosphat-Extraktion. Evans (1959) berichtete über einen starken positiven Zusammenhang zwischen der Temperatur bzw. der Extraktionsdauer und der Menge an extrahierten C, während Alexandrova (1960) diesen Zusammenhang nicht bestätigen konnte. Um den Einfluss

verschiedener Faktoren wie Temperatur, Boden-Flüssigkeits-Verhältnis und Extraktionsdauer auf die Menge und Zusammensetzung des Na-Pyrophosphat-extrahierten C zu untersuchen, werden die ^{14}C - und C-Gehalte der Na-Pyrophosphat-Extrakte der Ap-M-Probe der Maisfläche in Rotthalmünster (Beprobung 2002) nach den Verfahren I (nicht modifiziert) und II miteinander verglichen. Darüber hinaus werden die Na-Pyrophosphat-Extrakte und die Fraktionen „Unlöslich“ nach Verfahren I der Probenahmen Herbst 2002 und Frühjahr 2004 vergleichend untersucht, um somit die zeitliche Veränderung dieser Fraktionen zu ermitteln (Abb. 5.11).

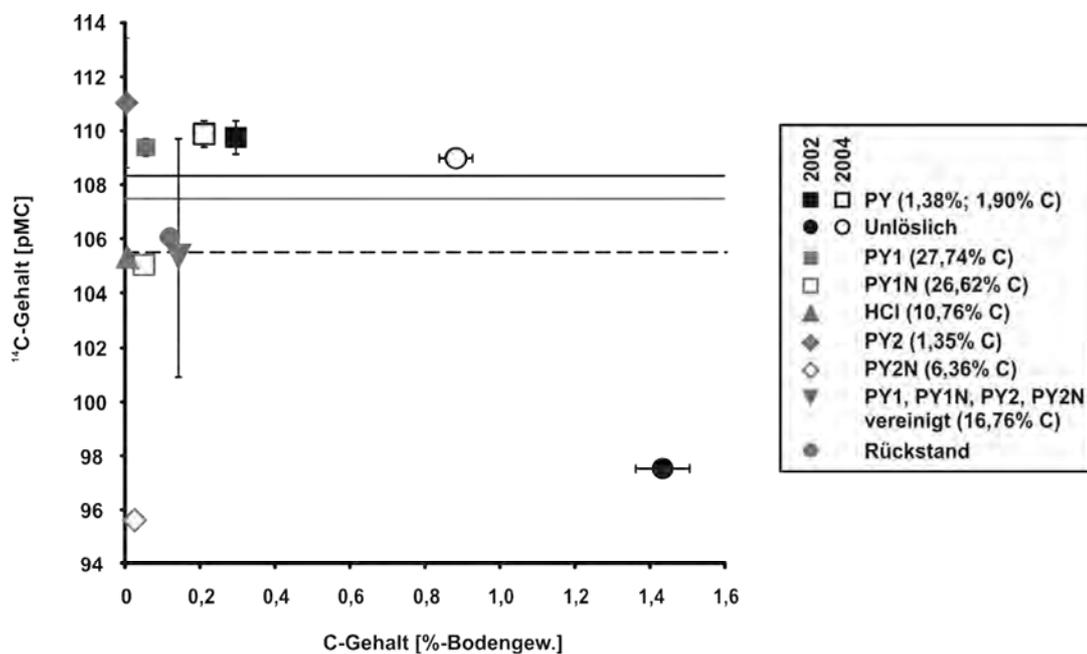


Abb.5.11: ^{14}C -Konzentrationen und C-Gehalte verschiedener Fraktionen der Verfahren I (schwarze Symbole) und II (graue Symbole) für die Ap-M-Probe der Maisfläche in Rotthalmünster (Beprobung 2002 und 2004, siehe auch Anhang Tab. 1 und 3). Die schwarze Linie gibt den ^{14}C -Gehalt der Atmosphäre im Sommer 2002, die graue Linie den der Atmosphäre im Sommer 2003 (Levin und Kromer 2005) und die gestrichelte Linie den des Gesamtbodens wieder. Die in Klammern angegebene C-Ausbeute bei der Verbrennung spiegelt den Mineralgehalt der Extrakte wider. Nicht dargestellte Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole.

Die verschiedenen Na-Pyrophosphat-Extrakte nach Verfahren II zeigen deutliche Unterschiede in ihrem ^{14}C -Gehalt, wobei die säureunlösliche Fraktion der Na-Pyrophosphat-Extrakte (PY1N bzw. PY2N) einen erheblich geringeren und die säurelösliche Fraktion (PY1 bzw. PY2) einen höheren ^{14}C -Gehalt als die rezenten Atmosphäre aufweist. Daneben weist bei der I. Na-Pyrophosphat-Extraktion die säurelösliche Fraktion (PY1) keinen statistisch signifikanten Unterschied im C-Gehalt zu der säureunlöslichen Fraktion (PY1N) auf, während bei der II. Na-Pyrophosphat-Extraktion die säureunlösliche Fraktion (PY2N) einen deutlich höheren C-Gehalt als die säurelösliche (PY2) besitzt. Des Weiteren ist der C-Gehalt aller Fraktionen nach Verfahren II deutlich geringer als bei der PY-Fraktion nach Verfahren I. Bei den Fraktionen im

Verfahren II handelt es sich allerdings um dialysierte Fraktionen, sodass ein teilweiser Verlust und damit eine Fraktionierung des extrahierten C angenommen werden muss – analog zu den Kaltwasser-Extrakten nach Verfahren II (siehe Kapitel 5.2.1.1). Ebenso ist eine Kontamination mit C aus dem Dialyseschlauch im Verfahren II nicht völlig auszuschließen. Darüber hinaus gibt es zwischen den für die Na-Pyrophosphat-Extraktion eingesetzten Rückständen im Verfahren I und II Unterschiede im C-Gehalt sowie im Gehalt an partikulärer OBS, dies aufgrund der unterschiedlichen Extraktionsbedingungen bei der Kaltwasser-Extraktion im Verfahren I und II und der sich daraus ergebenden OBS-Ausbeuten (vgl. Kapitel 5.2.1.1).

Um einen Vergleich der vier Na-Pyrophosphat-Fraktionen nach Verfahren II mit der PY-Fraktion nach Verfahren I gleichwohl zu ermöglichen, wurden der gewichtete Mittelwert des ^{14}C -Gehalts und die insgesamt extrahierte C-Menge der vier Fraktionen nach Verfahren II berechnet (Abb. 5.11). Eine Zusammenfassung der vier Na-Pyrophosphat-Fraktionen erscheint hierbei trotz der HCl-Extraktion zwischen der I. und II. Na-Pyrophosphat-Extraktion möglich, da die Beeinflussung der Na-Pyrophosphat-Fraktionen des II. Extraktionsdurchgangs (PY2 bzw. PY2N) durch die HCl-Extraktion aufgrund der geringen extrahierten Menge an C durch HCl und einem gegenüber dem Gesamtboden äquivalenten ^{14}C -Gehalt der HCl-Fraktion als vernachlässigbar angesehen wird. Der gewichtete ^{14}C -Mittelwert der vier Na-Pyrophosphat-Fraktionen nach Verfahren II entspricht dem des Gesamtbodens und weist – aufgrund des großen berechneten Fehlers – keinen signifikanten Unterschied zu dem der Atmosphäre im Sommer 2002 und dem ^{14}C -Gehalt der PY-Fraktion (Beprobung 2002 und 2004, Verfahren I) auf. Die PY-Fraktionen haben demgegenüber eine signifikant höhere ^{14}C -Konzentration als die Atmosphäre und der Gesamtboden. Demnach wird durch die PY-Fraktion in dem hier untersuchten Oberboden hauptsächlich Bomben- ^{14}C der letzten Jahre erfasst. Des Weiteren weist die PY-Fraktion keinen signifikanten Unterschied im ^{14}C -Gehalt zwischen der Probe von Herbst 2002 und Frühjahr 2004 auf – wie auch der Gesamtboden (vgl. Kapitel 5.2.1.2). Dies deutet daraufhin, die Zusammensetzung der PY-Fraktion nach Verfahren I unterliegt kaum Änderungen auf einer Zeitskala von Monaten.

Im Gegensatz zu den Extrakten nach Verfahren I unterscheiden sich die Unlöslich-Fraktionen der 2002er und 2004er Proben deutlich in ihrem ^{14}C -Gehalt voneinander. Zusammen mit dem höheren C-Gehalt der Probe von 2002 deutet dies daraufhin, die zur Extraktion im Verfahren I benutzte Teilprobe von 2002 enthält eine zusätzliche ältere C-Komponente. Hierbei könnte es sich um *black carbon* handeln, der von Brodowski et al. (2006) für den hier untersuchten Oberboden nachgewiesen wurde. Die statistisch nicht signifikanten Unterschiede der KWF-,

HWE- und PY-Fraktion zwischen der Probe von 2002 und von 2004 (Abb. 5.5, 5.11, Anhang Tab. 1) zeigen darüber hinaus, die in der Probe von 2002 enthaltene ältere C-Komponente wird kaum durch die sequentielle Extraktion erfasst. Weiterhin weist die statistisch nicht signifikante Änderung des ^{14}C -Gehalts des Gesamtbodens zwischen 2002 und 2004 daraufhin, dass sich die zusätzliche ältere Komponente in der Probe von 2002 nur in der für die Extraktion verwendeten Teilprobe befand, trotz des intensiven Mischvorgangs. Dementsprechend könnte die ältere Komponente in der im Verfahren I verwendeten Teilprobe von 2002 gleichfalls den deutlich niedrigeren ^{14}C -Gehalt der Unlöslich-Fraktion im Vergleich zu dem Rückstand im Verfahren II erklären. Eine genaue Analyse ist allerdings aufgrund der unvollständigen Massenbilanz in Verfahren I und II (Verwerfen der Filterrückstände und Pyrophosphat-Dialysate) nicht möglich.

Um die Menge an mineralischen Komponenten in den Na-Pyrophosphat-Extrakten zu ermitteln, wurde – wie bei den Kaltwasser-Extrakten (vgl. Kapitel 5.2.1.1f) – die CO_2 -Ausbeute bei der Verbrennung verwendet. Die Na-Pyrophosphate-Extrakte (Abb. 5.11) weisen ähnlich geringe C-Gehalte auf wie die Kaltwasser-Extrakte mit 16,8% für die zusammengefassten dialysierten Fraktionen nach Verfahren II bzw. 1,4% für die nicht dialysierte PY-Fraktion der 2002er Probe. Unter der Annahme eines C-Gehalts der OBS von 50% ergeben sich somit mineralische Anteile von 66% für die zusammengefassten Fraktionen sowie 97% für die PY-Fraktion. Der hohe mineralische Anteil der zusammengefassten dialysierten Extrakte nach Verfahren II weist auf die Existenz von kolloidalen Partikeln hin. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Studie von Aleksandrova (1960), in der eine starke Freisetzung von feinen Tonpartikeln beschrieben wurde, welche definitionsgemäß zu den Kolloiden gehören (vgl. Kretzschmar et al. 1999). Demgegenüber sind die nicht dialysierten PY-Fractionen von Verfahren I außerdem stark durch das zugesetzte Na-Pyrophosphat beeinflusst (Trockengewicht der Extrakte rund 2,3 g gegenüber den zugefügten 3,5 g Na-Pyrophosphat).

Für den Vergleich der durch beide Verfahren insgesamt durch Na-Pyrophosphat extrahierten C-Menge wurden die Extrakte nach Verfahren II zusammengefasst. Die zusammengefasste Na-Pyrophosphat-Fraktion nach Verfahren II (Boden-Flüssigkeits-Verhältnis insgesamt 0,045; m/V) weist einen C-Gehalt von 0,143%-Bodengewicht auf, was 50% des Wertes der PY-Fraktion nach Verfahren I (Boden-Flüssigkeits-Verhältnis 0,2; m/V) entspricht. Die Verwendung eines engeren Boden-Flüssigkeits-Verhältnisses sollte nach Aleksandrova (1960) dabei zu einem geringeren C-Gehalt führen. Die Abnahme des C-Gehalts – als Folge der niedrigeren Extraktionstemperatur, der Dialyse, der kleineren Porenfiltergröße sowie mutmaßlich der Entfernung der partikulären OBS und der höheren Ausbeute der Kaltwasser-

Extrakte in Verfahren II – dominiert demnach gegenüber der erwarteten Zunahme mit abnehmendem Boden-Flüssigkeits-Verhältnis.

Die obigen Ausführungen belegen, die Ausbeute und Zusammensetzung der durch die Na-Pyrophosphatextraktion erfassten OBS wird – wie bei Wasserextraktion (vgl. Kapitel 5.2.1.1f) – nachhaltig beeinflusst von dem Boden-Flüssigkeits-Verhältnis und der Temperatur (vgl. Evans 1959) sowie durch die nachgeschaltete Dialyse. Darüber hinaus wird die Ausbeute mutmaßlich durch die vorangegangenen Extraktionsschritte bestimmt. Demnach ist ein Vergleich von nach unterschiedlichen Verfahren hergestellten Na-Pyrophosphat-Extrakten nur bedingt möglich. Des Weiteren führt die Na-Pyrophosphatextraktion zu einer Freisetzung von kolloidalen Mineralpartikeln (vgl. dialysierte Extrakte nach Verfahren II), in ähnlicher Größenordnung wie die Wasser-Extraktion.

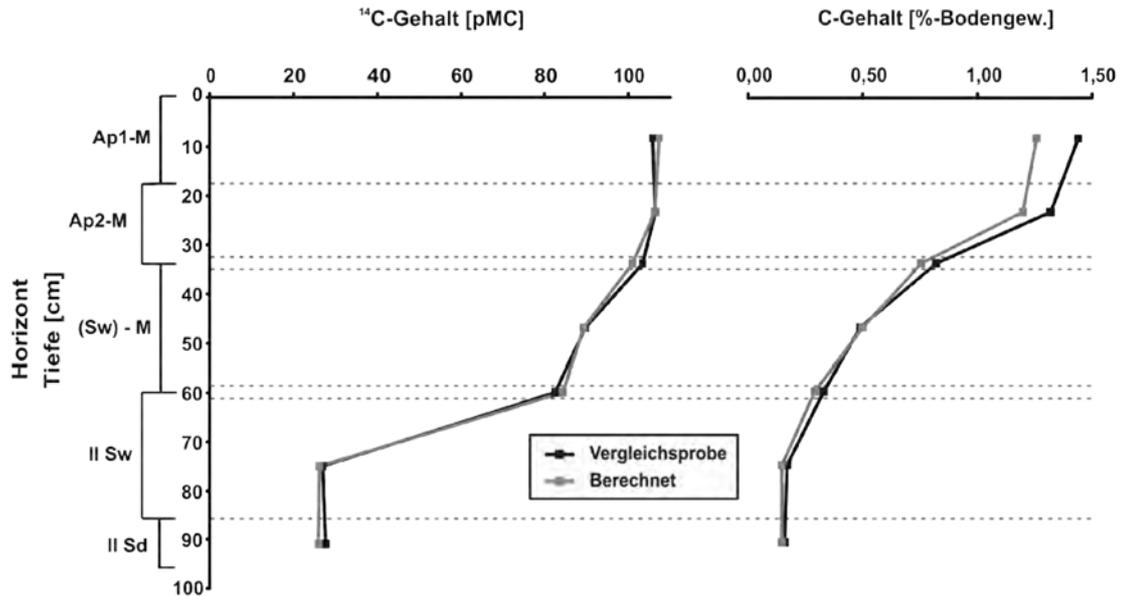
5.2.3 Wiederfindung nach Modifikation des Extraktionsverfahrens

Neben der Veränderung der Kaltwasser-Extraktion und dem Auslassen der Heißwasser-Extraktion – aufgrund des Zusammenhangs zwischen der Ultraschallbehandlung und dem Kolloidgehalt der KWF sowie des fehlenden Zusammenhangs zwischen HWE und mikrobielle Biomasse (vgl. Kapitel 5.2.1.1f) – wurde bei der Revision des sequentiellen Extraktionsverfahren I die Filterfraktion neu eingeführt, um eine vollständige Massenbilanz zu ermöglichen (vgl. Kapitel 4.2.1.1). Um die Wiederfindung des modifizierten Extraktionsverfahren I zu untersuchen, werden im Nachfolgenden für alle Horizonte des Maisstandortes in Rotthalmünster (Beprobung 2005) bzw. des Forststandortes in Waldstein der insgesamt durch die Fraktionen erfasste C sowie das gewichtete Mittel aus den ^{14}C -Gehalten der Fraktionen mit dem C- bzw. ^{14}C -Gehalt einer unfraktionierten Probe verglichen (Abb. 5.12). Die Diskussion der einzelnen Fraktionen findet im Kapitel 5.3.2 statt.

Für das Maisprofil in Rotthalmünster ergeben sich bezüglich des ^{14}C -Gehalts zwischen dem gewichteten Mittel und dem Wert der unfraktionierten Probe unsystematische Abweichungen von maximal 2,4 pMC. Diese liegen demgemäß in der gleichen Größenordnung, wie sie auch zwischen unabhängigen Proben des Gesamtbodens vorkommen (bis zu 5 pMC, vgl. Kapitel 5.1). Für den C-Gehalt ergeben sich absolute Abweichungen von maximal 0,18%-Bodengewicht. In Bezug auf den jeweils höheren Wert stellen diese relative Abweichungen zwischen 2 und 12,5% dar. Die C-Abweichungen sind somit deutlich geringer als die ge-

fundenen Abweichungen zwischen unabhängigen Proben des Gesamtbodens (relative Abweichungen von mehreren 100%, vgl. Kapitel 5.1).

a, Rotthalmünster



b, Waldstein

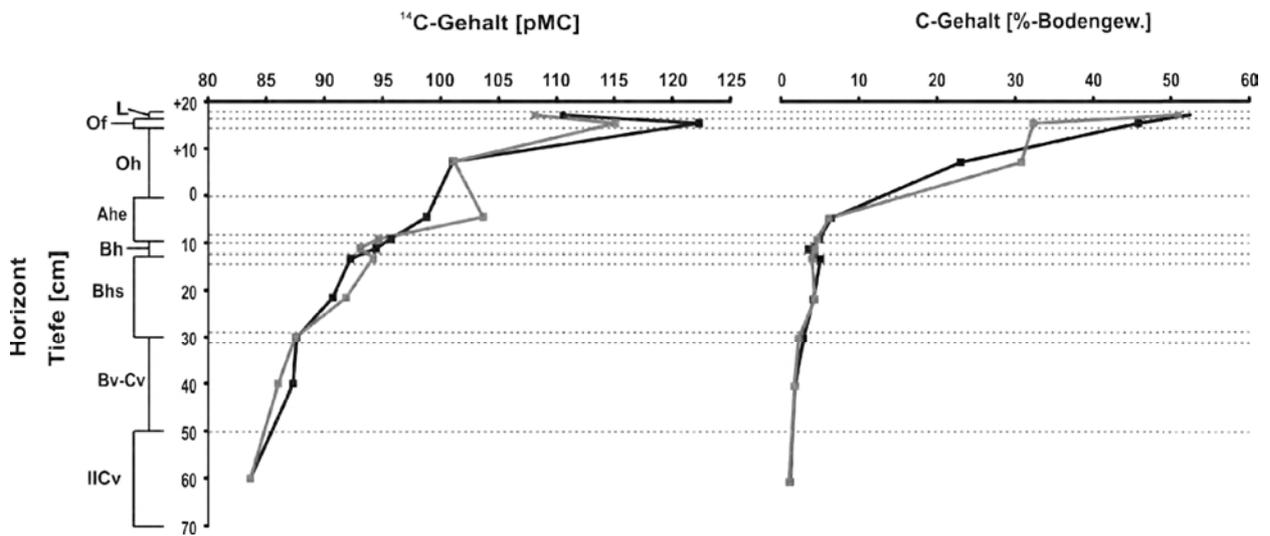


Abb. 5.12: Vergleich der ^{14}C und C-Gehalte des Gesamtbodens zwischen einer nicht fraktionierten Vergleichsprobe und dem berechneten Wert aus den Fraktionen nach dem modifizierten sequentiellen Extraktionsverfahren I für das Maisprofil in Rotthalmünster (Beprobung 2005) (a) und für das Forstprofil in Waldstein (b). Einzelwerte siehe auch im Anhang Tab. 5 und 17. Für weitere Informationen zur Profilsprache siehe Kapitel 4.

Das Profil unter dem Fichtenforst in Waldstein weist bezüglich der ^{14}C -Konzentration ähnlich hohe absolute Abweichungen zwischen dem gewichteten Mittel und der Vergleichsprobe auf

wie das Maisprofil, mit Ausnahme des Of- und Ahe-Horizontes. Die Abweichung im Ahe-Horizont mit 4,8 pMC liegt aber noch in der Größenordnung, in der sie auch zwischen unabhängigen Proben des Gesamtbodens von mineralischen Horizonten vorkommen. Im Falle des organischen Of-Horizontes geht die hohe Abweichung (7,2 pMC) zwischen dem gewichteten Mittel und der Vergleichsprobe mit einem deutlich geringeren C-Gehalt (32,3% vs. 45,8%) einher. Dies könnte auf den Verlust einer Bomben-¹⁴C-reichen Fraktion während der Extraktion hindeuten. Der Verfasser geht jedoch vielmehr davon aus, dass die Abweichungen Ausdruck der geringen Durchmischbarkeit der unterschiedlich alten Nadelreste und den daran anhaftenden Mineralpartikeln (vgl. Kapitel 5.2.1.4) sind, da die noch deutlich als Nadeln zu erkennenden Reste nicht zerkleinert, sondern nur als Ganzes gemischt wurden. Die geringe Durchmischbarkeit der anhaftenden Mineralpartikel zeigt sich auch im Oh-Horizont: Der C-Gehalt weist zwischen der Vergleichsprobe (23,0%-Bodengew.) und der Summe der Fraktionen (30,8%-Bodengew.) einen großen Unterschied auf, wobei der Unterschied zwischen dem gewichteten ¹⁴C-Mittel und der Vergleichsprobe kleiner ist als der Messfehler der Vergleichsprobe (0,28 pMC). Die übrigen Horizonte weisen geringere Abweichungen zwischen der Summe der C-Gehalte der Fraktionen und des C-Gehaltes der Vergleichsprobe auf, dies mit relativen Abweichungen von bis zu 21% in Bezug auf den jeweils höheren Wert. Diese C-Abweichungen sind dementsprechend deutlich geringer als die gefundenen Abweichungen zwischen unabhängigen Proben des Gesamtbodens (relative Abweichungen von mehreren 100%, vgl. Kapitel 5.1).

Insgesamt zeigt der Vergleich, die Unterschiede hinsichtlich des C- und ¹⁴C-Gehaltes zwischen den zusammengefassten Fraktionen und der Vergleichsprobe sind für Mineralbodenhorizonte nicht größer als die Unterschiede zwischen zwei unabhängigen, nicht fraktionierten Proben. Dies deutet daraufhin, durch das modifizierte sequentielle Extraktionsverfahren I kommt es nicht zu erheblichen Veränderungen oder Verlusten der OBS.

5.3 Vertikale Verteilung und Transport von organischem Kohlenstoff in Böden

In der Literatur wird in der letzten Zeit vermehrt auf den Einfluss zahlreicher pedogenetischer Faktoren auf die C-Dynamik in Böden hingewiesen (z. B. Bol et al. 1999, Christensen 2001, v. Lützow et al. 2007). Um den Einfluss der Pedogenese – insbesondere der Landnutzung, des Profilaufbaus sowie der atmosphärischen Deposition – auf die C-Dynamik zu untersuchen, werden im Nachfolgenden Bodenprofile unter Laub- und Nadelwald sowie unter Ackerbau aus unterschiedlichen Regionen miteinander verglichen.

5.3.1 Profile unter verschiedenen Humusformen

Die Bedeutung der Humusform für die C-Dynamik des Mineralbodens wird vermehrt in der neueren Literatur (z. B. Quideau et al. 2000, Rumpel et al. 2004, Schöning und Kögel-Knabner 2006) diskutiert. ^{14}C -Messungen an dem gesamten Bodenprofil (inkl. organischer Auflage) sind bisher aber nur sehr selten durchgeführt worden (z. B. Becker-Heidmann et al. 1996). Um den Einfluss der Humusform auf den Mineralboden zu untersuchen, wurden an den drei Forststandorten Rotthalmünster (Probenahme 2004), Steinkreuz und Waldstein – an denen jeweils eine andere Humusform ausgebildet ist – der ^{14}C -Gehalt des Gesamtbodens, der C-Vorrat als Maß für die aktuelle C-Speicherung und der pH-Wert als Kenngröße für die biologische Aktivität für das gesamte Profil bestimmt (Abb. 5.13, siehe auch Anhang Tab. 4, 16, 17 und 18).

Die organischen Auflagen in Steinkreuz, Rotthalmünster und Waldstein werden gemäß dem Auftreten der einzelnen organischen Auflagehorizonte und deren Mächtigkeit (siehe Tab. 5.6) den Humusformen mullartiger Moder, feinhumusreicher Moder bzw. Rohhumus nach AG Boden (2005) zugeordnet. Die drei Humusformen Rohhumus (Waldstein), feinhumusreicher Moder (Rotthalmünster) und mullartiger Moder (Steinkreuz) unterscheiden sich deutlich im ^{14}C -Gehalt ihrer einzelnen Auflagehorizonte sowie in ihrer Gesamtmächtigkeit und damit ebenso in ihrem kumulativen C-Vorrat. Demgegenüber unterscheidet sich der pH-Wert nur deutlich zwischen den unter Nadelforst auftretenden Humusformen Rohhumus und feinhumusreicher Moder (pH 3,6 - 2,3) und der unter Laubforst auftretenden Humusform mullartiger Moder (pH 4,5 - 4,4), während der Rohhumus und der feinhumusreiche Moder untereinander nur geringe Unterschiede erkennen lassen. Dies deutet daraufhin, der pH-Wert hängt stark von der Pflanzenspezies ab, während die Ausbildung der Humusform von weiteren Faktoren abhängig ist, insbesondere von dem Wasserhaushalt des einzelnen Standortes (vgl. Don und Kalbitz 2005, Jiang und Xu 2006). Darüber hinaus zeigen alle drei Profile in der organischen Auflage eine

zunehmende Versauerung vom L- hin zum Of- bzw. Oh-Horizont als Folge der bei dem Abbau der OBS entstehenden organischen Säuren und der Protonenabgabe der Wurzeln (Protonenpumpe) in den Oh-Horizonten. Im Mineralboden kommt es in den drei Profilen indes zu einem pH-Wert-Anstieg mit zunehmender Tiefe auf Werte zwischen 3,4 und 4,0 – infolge der Aluminiumpufferung (Protonierung der OH-Gruppen von Al-Hydroxiden) in den tieferen Horizonten (vgl. Scheffer/Schachtschabel 1998).

Tab. 5.6: Tiefenangabe [cm] der organischen Auflagehorizonte in Steinkreuz, Rotthalmünster und Waldstein

Horizont	Standort		
	Steinkreuz	Rotthalmünster	Waldstein
L	+1,5 – +1,0	+5,0 – +4,0	+18,0 – +16,5
Of	+1,0 – 0	+4,0 – +3,0	+16,5 – +14,5
Oh	-	+3,0 – 0	+14,5 – 0

Der C-Gehalt der organischen Auflagehorizonte zeigt an den drei Standorten eine starke Abnahme: von dem L-Horizont mit Werten von etwa 50% auf etwa 23% bzw. 14% in den stark zersetzten Oh-Horizont (Abb. 5.13). Unter der Annahme eines C-Gehalts der organischen Substanz *per se* von 50% entsprechen die gemessenen C-Gehalte einem Mineralanteil von 0% im L-Horizont und bis zu 70% im Oh-Horizont. Die deutliche Zunahme des Mineralanteils wird dabei als Akkumulation von Phytolithen verschiedener Pflanzenspezies gedeutet, wie dies am Beispiel der Proben des Standortes in Rotthalmünster (Probenahme 2005) anhand von REM- bzw. EDX-Aufnahmen im Kapitel 5.2.1.4 diskutiert wurde. Eine Einmischung von technogenen Substraten – und damit wahrscheinlich von fossilem C – sowie von älteren mineralbodenbürtigen Partikeln ist demnach vernachlässigbar.

Alle Auflagehorizonte weisen höhere ^{14}C -Gehalte als die Atmosphäre zum Zeitpunkt der Probenahme und damit Bomben- ^{14}C auf, mit Ausnahme des Oh-Horizontes im Rohhumus (Waldstein). Aufgrund der seit Ende 1963 abnehmenden ^{14}C -Konzentration der Atmosphäre (siehe Kapitel 3.3.1) deuten somit höhere ^{14}C -Gehalte auf eine längere Verweilzeit der OBS hin. Die Of-Horizonte der drei Humusformen lassen sich somit hinsichtlich der Verweilzeit der OBS in folgende Reihenfolge bringen: mullartiger Moder < feinhumusreicher Moder < Rohhumus. Der unterhalb der Atmosphäre liegende ^{14}C -Gehalt des Oh-Horizontes des Rohhumus zeigt mit einem Wert von $101,07 \pm 0,28$ pMC (siehe auch Anhang Tab. 17), dass in diesem Horizont ein

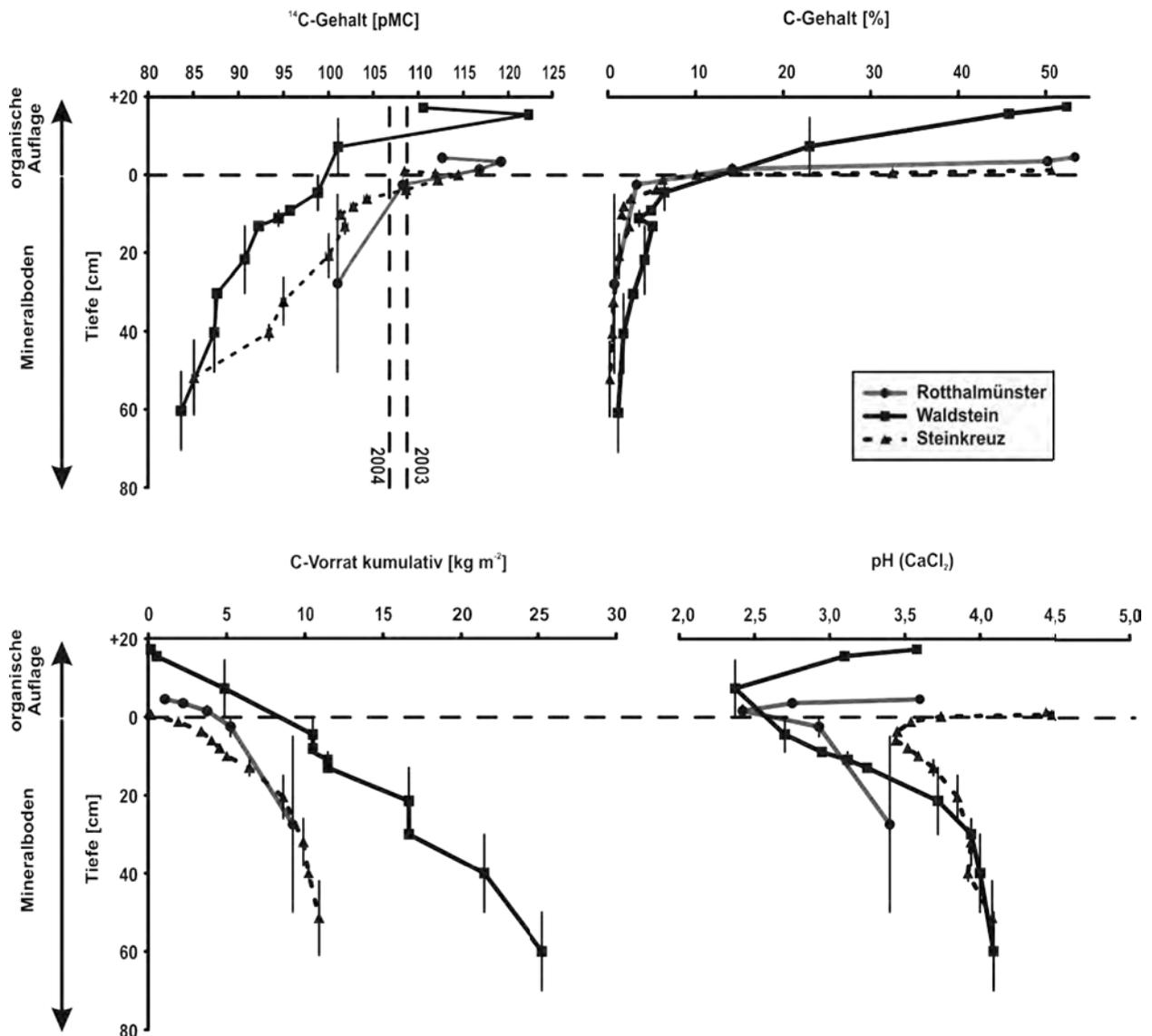


Abb. 5.13: Tiefenprofile des ^{14}C - und C-Gehalts, des C-Vorrates und des pH-Wertes für die Forststandorte Rotthalmünster (Beprobung 2004), Waldstein und Steinkreuz (Daten siehe auch Anhang Tab. 4, 16, 17 und 18). Die vertikalen Fehlerbalken geben den jeweiligen Tiefenbereich einer Probe wieder. Nicht dargestellte horizontale Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole. Die gestrichelten vertikalen Linien geben die ^{14}C -Konzentration der Atmosphäre während der Vegetationsperiode des jeweils angebenen Jahres wieder (Levin und Kromer 2005; pers. Mitteilung Ingeborg Levin 2006, Universität Heidelberg).

Großteil des C aus prä-Bomben-C besteht. Dementsprechend ist die mittlere Verweilzeit im Oh-Horizont des Rohhumus größer als in dem des feinhumusreichen Moders. Für den mullartigen Moder konnte kein Oh-Horizont ausgewiesen werden. Die drei Humusformen zeigen demnach für die Of- und Oh-Horizonte die gleiche Reihung. Dagegen sind die Unterschiede im ^{14}C -Gehalt der L-Horizonte weniger Ausdruck der unterschiedlichen Verweilzeit, sondern vielmehr der unterschiedlichen Lebensdauer von Nadeln bzw. Blättern am Baum: Sommergrüne Laubbäume verlieren nach jeder Vegetationsperiode ihre Blätter, während bei Nadelbäumen der Blattfall – je nach Standortbedingungen und Spezies – erst nach 5 bis 10 Jahren eintritt (Bartels

1993). Insgesamt ist die Verweilzeit der OBS im Rohhumus des Nadelforstes am größten und im mullartigen Moder des Laubforstes am geringsten, während der feinhumusreiche Moder eine mittlere Position einnimmt. Dabei spiegelt sich die Verweilzeit in der unterschiedlichen Mächtigkeit der Humusformen wider. Die im Vergleich zu den anderen Humusformen geringe Verweilzeit der OBS im mullartigen Moder steht in Übereinstimmung mit früheren ^{14}C -Studien der Boden-Respiration: In Waldböden stammt das CO_2 aus der mikrobiellen Respiration hauptsächlich aus der organischen Auflage, wobei unter Laubwald überwiegend rezente OBS (~ 2 Jahre alt) veratmet wird, während unter Mischwald das CO_2 zu einem Großteil aus dem Abbau mehrerer Dekaden alter OBS stammt (Gaudinski et al. 2000, Koarashi et al. 2004).

Der Mineralboden unter der Rohhumus-Auflage des Fichtenforstes in Waldstein weist in allen Tiefen einen ^{14}C -Gehalt < 100 pMC auf (Abb. 5.13). Zusammen mit dem hohen Anteil an prä-Bomben- ^{14}C im Oh-Horizont bzw. den hohen Bomben- ^{14}C -Werten des Of-Horizontes weist dies auf einen geringen Eintrag von Bomben- ^{14}C in den Mineralboden hin: Das Bomben- ^{14}C -Material befindet sich – soweit es nicht veratmet wurde – größtenteils noch in der Rohhumus-Auflage. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Richter et al. (1999), die nur eine geringe Verlagerung von Bomben- ^{14}C aus der organischen Auflage in den Mineralboden in einem Kieferforst innerhalb eines Zeitraums von 40 Jahren (1957-1997) aufzeigten. Im Gegensatz dazu weisen die Mineralböden der Standorte Rotthalmünster (feinhumusreicher Moder) und Steinkreuz (mullartiger Moder) wesentlich höhere ^{14}C -Gehalte als in Waldstein auf, größtenteils mit Werten > 100 pMC. Die ^{14}C -Gehalte > 100 pMC treten in Horizonten bis zu einer Tiefe von 26 cm in Steinkreuz bzw. von 50 cm in Rotthalmünster auf und weisen dementsprechend auf das Vorhandensein von Bomben- ^{14}C auch im Unterboden hin. Baisden und Parfitt (2007) wiesen jedoch anhand von ^{14}C -Untersuchungen an Archivproben mehrerer Bodenprofile unter Grünlandnutzung sowie Modellrechnungen daraufhin, dass auch Unterbodenhorizonte mit einem ^{14}C -Gehalt < 100 pMC infolge der Zufuhr von Bomben- ^{14}C -reichen DOM stark durch Bomben- ^{14}C beeinflusst sein können. Dementsprechend könnten auch tiefer liegende Horizonte in den hier untersuchten Profilen Bomben- ^{14}C beinhalten.

Die höheren ^{14}C -Gehalte des Mineralbodens unter den beiden Moder-Auflagen zeigen zusammen mit den im Vergleich zum Rohhumus geringeren Bomben- ^{14}C -Gehalten der beiden Auflagen, die ehemals in der Auflage vorhandene ältere OBS mit hohen Bomben- ^{14}C -Werten wurde einerseits veratmet, andererseits in den Mineralboden verlagert. Desgleichen fanden Schöning und Kögel-Knabner (2006) ^{14}C -Gehalte < 100 pMC im Mineralboden unter Moder-Auflage in einem Fichtenforst und hohe Bomben- ^{14}C -Werte unter einer Mull-Auflage in einem

Laubforst. Der ^{14}C -Gehalt des Mineralbodens wird demnach stark durch die Humusform (Ausdruck der gesamten Abbaubedingungen der Streu) und weniger durch die unterschiedliche Vegetation allein beeinflusst.

Der C-Vorrat des L-Horizontes des Rohhumus am Standort Waldstein beträgt $0,16 \text{ kg m}^{-2}$ (Abb. 5.13) bei einem jährlichen C-Eintrag durch Streufall von rund $0,13 \text{ kg m}^{-2}$ (Kalbitz et al. 2004a), während am Standort Steinkreuz der L-Horizont im mullartigen Moder einen C-Vorrat von $0,05 \text{ kg m}^{-2}$ bei einem C-Eintrag von etwa $0,19 \text{ kg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ aufweist (Kalbitz et al. 2007). Dies weist auf eine höhere Abbaurate oder auf eine stärkere Abfuhr der OBS im L-Horizont des mullartigen Moders gegenüber dem des Rohhumus hin. Eine Literaturlauswertung (Tab. 5.7) ergab, sowohl die Abbaurate als auch der DOC-Gehalt von frischen Blättern (= L-Horizont) ist generell höher als bei frischen Nadeln. Der Gehalt an mikrobiellem Biomassen-C (C_{mic}), welcher stark positiv mit der mikrobiellen Aktivität korreliert (Kanerva und Smolander 2007), unterscheidet sich aber nicht signifikant. Die tendenziell höhere Abbaurate unter Laubwald könnte daher durch den höheren N-Gehalt der Blätter bedingt sein (vgl. Berg 2000, Andersson et al. 2004, Polyakova und Billor 2007), d. h. die mikrobielle Gemeinschaft unter Nadelwald könnte N-limitiert sein. Des Weiteren führt der höhere Gehalt an mikrobiellem Biomassen-N (N_{mic}) unter Laubwald entgegen der Erwartung nicht zu einer N-Limitierung, höchst wahrscheinlich aufgrund des unterschiedlichen Verhältnisses von bakterieller zu pilzlicher Biomasse im Laub- und Nadelwald (vgl. Grayston und Prescott 2005). Da andererseits das in dem L-Horizont gebildete DOC sowohl unter Laub- als auch Nadelwald nur in sehr geringem Maße in den Mineralboden transportiert wird (Fröberg et al. 2003, 2006, 2007; Kalbitz et al. 2007), scheint die höhere Abbaurate somit hauptsächlich für die Unterschiede im C-Vorrat zwischen dem mullartigen Moder und dem Rohhumus verantwortlich zu sein. Die höhere DOC-Menge des L-Horizontes unter Laubwald führt, da sie nur in geringem Maße in den Mineralboden eindringt sowie leicht mikrobiell abbaubar ist (Fröberg et al. 2003, 2006, 2007; Kalbitz et al. 2007, Don und Kalbitz 2005), darüber hinaus mutmaßlich zu einer erhöhten mikrobiellen Aktivität. Dies wiederum führt zu einer erhöhten Mineralisierungsrate der OBS in dem Of- bzw. Oh-Horizont insgesamt (positiver Priming-Effekt) und damit letztlich zu der geringen Mächtigkeit oder dem Fehlen dieser Horizonte unter Laubwald (vgl. Ganjegunte et al. 2006, Cleveland et al. 2007). Das im Of- bzw. Oh-Horizont unter Laubwald gebildete DOC könnte infolge des Priming-Effekts gleichfalls zum großen Teil veratmet werden und so letztlich die deutlich niedrigere DOC-Menge in diesen Horizonten im Vergleich zum Nadelwald erklären.

Tab. 5.7: Zusammenschau von Eigenschaften der organischen Auflagenhorizonte unter Laub- bzw. Nadelwald aus der Literatur

Horizont	Parameter	Laubwald	Nadelwald	Quelle
	Streuemenge	+	-	1, 2, 3
	Gehalt an Kohlenhydraten, N, K	+	-	4
	DOC-Gehalt	+	-	5, 6
L	C _{mic}	++ / =	++ / =	7
	N _{mic}	+	-	7
	Abbaurrate	+	-	1, 6
	C _{mic}	+	-	7
Of, Oh	N _{mic}	+	-	7
	DOC-Gehalt	-	++	5, 6

+ erhöht, - erniedrigt, = gleich unter Laub- und Nadelwald

++ größter Wert innerhalb der Horizonte

1: Liu et al. 2001, 2: Kalbitz et al. 2007, 3: Kalbitz et al. 2004a

4: Johansson 1995, 5: Don und Kalbitz 2005, 6: Kalbitz et al. 2006

7: Kanerva und Smolander 2007

Das Profil am Standort Waldstein mit der Rohhumus-Auflage weist sowohl in der Auflage – wegen der geringeren Abbaurrate der Streu – als auch im Mineralboden einen deutlich höheren C-Vorrat auf als die beiden anderen Profile. So ist der C-Vorrat der gesamten Auflage in Waldstein mit 4,87 kg m⁻² etwa 18-mal höher als am Laubforst-Standort in Steinkreuz und der C-Vorrat des Mineralbodens mit 20,37 kg m⁻² etwa doppelt so hoch. Da einerseits hauptsächlich das in den Of- und Oh-Horizonten gebildete DOC den Mineralboden erreicht (Fröberg et al. 2003, 2006, 2007; Kalbitz et al. 2007) und andererseits unter Nadelwald in diesen Horizonten wesentlich mehr DOC freigesetzt wird als unter Laubwald (Tab. 5.7), könnte der höhere C-Vorrat im Mineralboden in Waldstein vornehmlich durch die höhere zugeführte DOC-Menge bedingt sein. Allerdings zeigt der Vergleich zwischen dem C-Vorrat des Mineralbodens in Rotthalmünster (Nadelforst; 5,46 kg m⁻²) und dem in Steinkreuz (Laubforst; 10,63 kg m⁻²), der DOC-Fluss erklärt nicht allein die Unterschiede, sondern weitere Faktoren beeinflussen (z. B. Sauerstoffverhältnisse, Mineralogie, Menge der unterirdischen Biomasse) gleichfalls den C-Vorrat des Mineralbodens.

5.3.2 Profil unter ackerbaulicher und forstlicher Nutzung

Um den Einfluss der aktuellen als auch der historischen Landnutzung als pedogenetischen Faktor auf die C-Dynamik zu untersuchen, werden im Nachfolgenden der Pseudogley-Kolluvisol unter Maisanbau in Rotthalmünster (Beprobung 2005) und der Podsol unter Fichtenforst in Waldstein miteinander verglichen. Dies geschieht hinsichtlich des ^{14}C -Gehalts der Fraktionen nach dem modifizierten sequentiellen Extraktionsverfahren I (siehe Kapitel 4.2.1.1), des C-Vorrats, des Gehalts an dithionitlöslichem Al (Al_d) und Fe (Fe_d) als Kennwert für die Prozesse der Tonverlagerung, Pseudovergleyung und Podsolierung sowie des pH-Wertes (Abb. 5.14, Abb. 5.15, sowie Anhang Tab. 5, 16 und 17).

Das Profil unter Maisanbau weist aufgrund der durchgeführten Kalkung nur schwach saure pH-Werte – zwischen 6,27 und 6,86 – und eine leichte Abnahme mit zunehmender Tiefe auf, das Profil des Fichtenforstes hingegen stark saure pH-Werte ($< 4,1$) und im Mineralboden eine für den Podsol typische Zunahme vom Ahe- zum Cv-Horizont (vgl. Scheffer/Schachtschabel 1998). Des Weiteren sind die Gesamt-C-Gehalte im Maisprofil (maximal 1,44%) wie erwartet wesentlich geringer als im Forstprofil (maximal 6,45%) (vgl. Scheffer/Schachtschabel 1998). Die geringen Zunahmen der Al_d und Fe_d -Gehalte mit der Tiefe im Maisprofil zeigen, dass nur geringe Mengen an Al und Fe im Profil verlagert wurden. Darüber hinaus weisen die rezenten, hohen pH-Werte ($> 6,5$) in der kolluvialen Deckschicht daraufhin, dass innerhalb dieser Deckschicht keine rezente Tonverlagerung auftritt (vgl. Scheffer/Schachtschabel 1998). Wahrscheinlich fand in der kolluvialen Deckschicht eine Tonverlagerung – welche bereits vor der kolluvialen Überdeckung zu der Ausbildung einer Parabraunerde an dieser Position geführt hatte (vgl. Kapitel 4.1.1) – zu einem früheren Zeitpunkt bei niedrigeren pH-Werten statt; sie wurde durch Kalkungsmaßnahmen zum Erliegen gebracht. Demgegenüber nimmt im Profil unter Fichtenforst der Gehalt an Al_d und Fe_d vom Ahe-Horizont zu den darunter anschließenden Horizonten stark zu und weist damit auf eine starke Verlagerung hin, welche zu der für einen Podsol typischen Bildung eines Bhs-Horizontes führte.

Die sequentiellen Extrakte KWF und PY sowie die Filter-Fraktion erfassen sowohl im Forst- als auch im Maisprofil die insgesamt enthaltene OBS nur zum Teil: Ein Großteil der OBS verbleibt undifferenziert in der Fraktion „Unlöslich“, was die hohen C-Gehalte der Fraktion „Unlöslich“ bezogen auf das Gesamtbodengewicht belegen (Abb. 5.14, Abb. 5.15). Darüber hinaus ergeben die Summen der einzelnen Fraktionen teilweise höhere C-Gehalte als der Gesamtboden der Vergleichsprobe. Dies wird insbesondere im Oh-Horizont des Forstprofils deutlich, in dem die

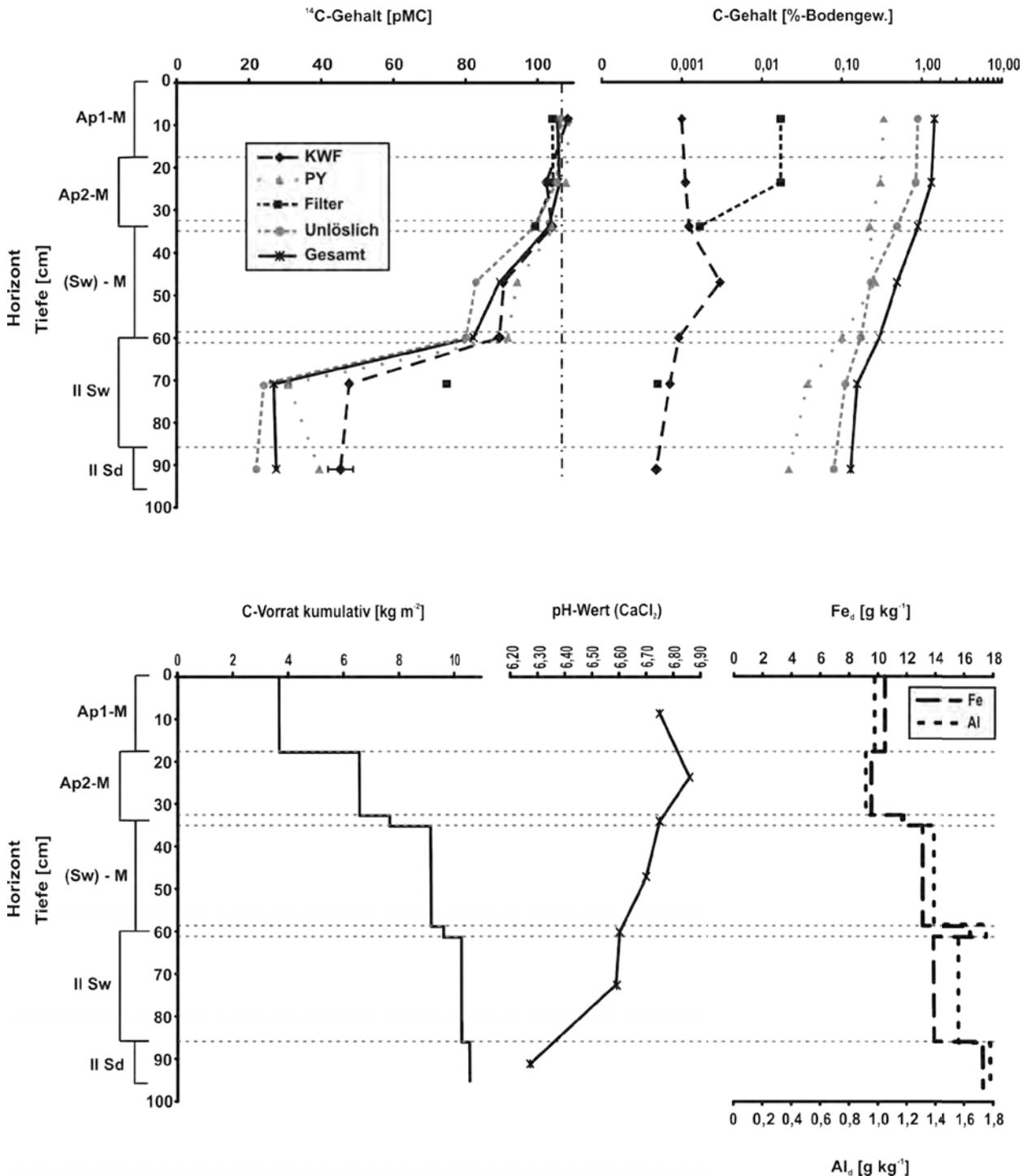


Abb. 5.14: Tiefenprofil der ^{14}C - und C-Gehalte der Fraktionen nach dem modifizierten sequentiellen Extraktionsverfahren I sowie des C-Vorrates, des pH-Wertes und des Gehalts an dithionitlöslichem Fe (Fe_d) und Al (Al_d) des Gesamtbodens für den Pseudogley-Kolluvisol unter Maisanbau in Rotthalmünster. Nicht dargestellte Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole. Die waagerechten, gepunkteten Linien geben die Grenzen des jeweils beprobten Tiefenabschnitts wieder. Die senkrechte, gepunktet-gestrichelte Linie spiegelt den ^{14}C -Gehalt der Atmosphäre im Sommer 2004 wider (pers. Mitteilung Ingeborg Levin 2006, Universität Heidelberg). Einzelwerte siehe auch Anhang Tab. 5 und 17. Für weitere Informationen zur Profilsprache siehe Kapitel 4.

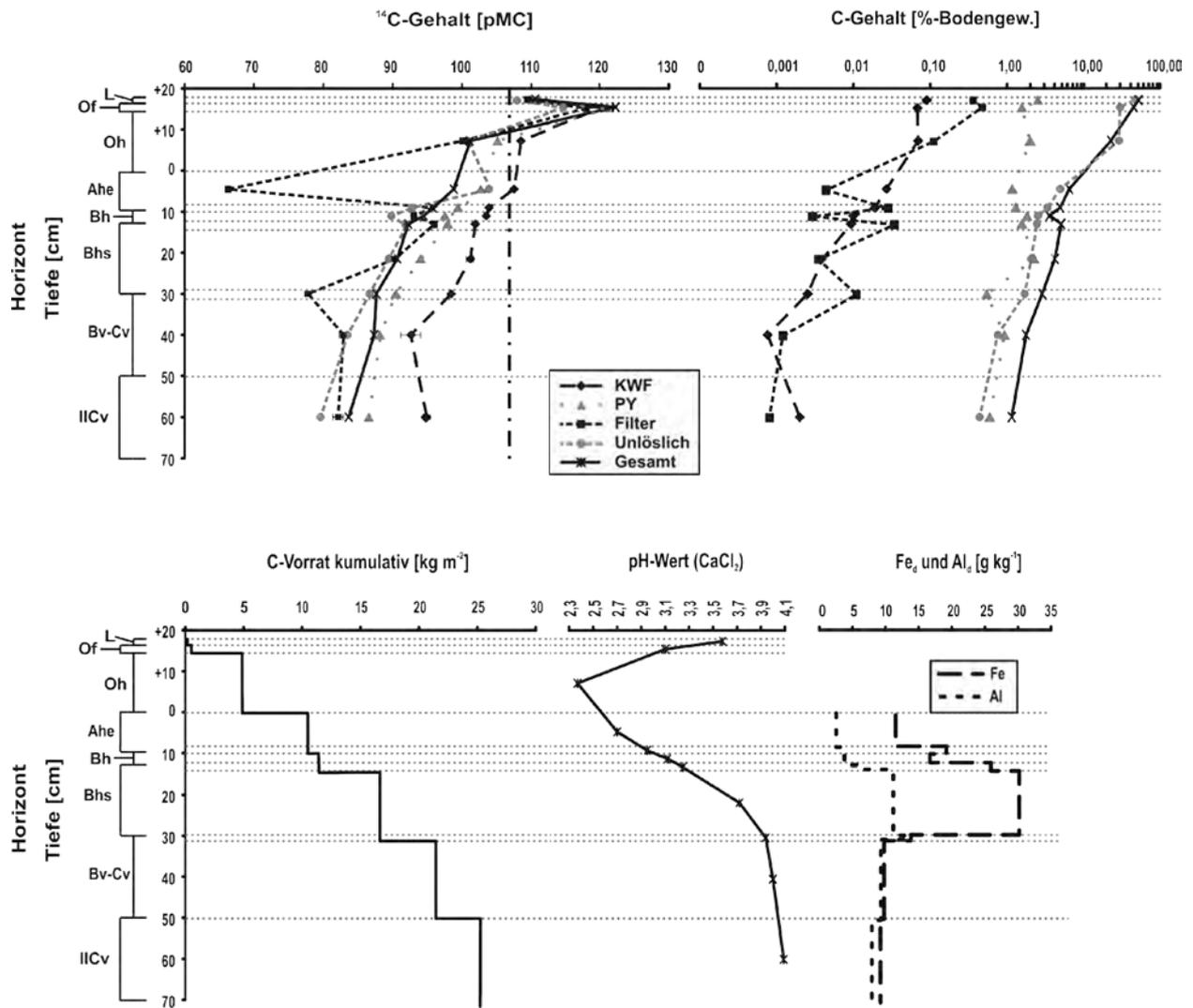


Abb. 5.15: Tiefenprofil der ^{14}C - und C-Gehalte der Fraktionen nach dem modifizierten sequentiellen Extraktionsverfahren I sowie des C-Vorrates, des pH-Wertes und des Gehalts an dithionitlöslichem Fe (Fe_d) und Al (Al_d) des Gesamtbodens für den Podsol unter Fichtenforst in Waldstein. Nicht dargestellte Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole. Die waagerechten, gepunkteten Linien geben die Grenzen des jeweils beprobten Tiefenabschnitts wieder. Die senkrechte, gepunktet-gestrichelte Linie spiegelt den ^{14}C -Gehalt der Atmosphäre im Sommer 2004 wider (pers. Mitteilung Ingeborg Levin 2006, Universität Heidelberg). Einzelwerte siehe auch Anhang Tab. 18 und 17. Für weitere Informationen zur Profilsprache siehe Kapitel 4.

Fraktion „Unlöslich“ einen höheren C-Gehalt aufweist als der Gesamtboden. Die Abweichungen werden dabei als Unterschiede zwischen den Teilproben für die Extraktion und für die Bestimmung des Gesamtgehaltes interpretiert, gleichsam als Folge der Inhomogenität der Bodenproben (vgl. Kapitel 5.2.3).

Neben der stark durch Bomben- ^{14}C beeinflussten organischen Auflage (vgl. Kapitel 5.3.1) nehmen die ^{14}C -Gehalte aller Fraktionen der sequentiellen Extraktion im Forstprofil in ähnlicher Weise mit der Tiefe ab, mit Ausnahme der Filter-Fraktion. Die minimalen ^{14}C -Werte im IICv-

Horizont liegen dabei zwischen $79,61 \pm 0,27$ pMC für die Fraktion „Unlöslich“ und $94,90 \pm 0,51$ pMC für die KWF. In der kolluvialen Deckschicht des Maisprofils sinken die ^{14}C -Gehalte mit zunehmender Tiefe auf ähnliche Werte wie im Profil des Fichtenforstes. Demgegenüber nehmen die ^{14}C -Gehalte in der darunter liegenden Kryoturbat-Löss-Schicht (IISw- und IISd-Horizont) sprunghaft ab. So weist der Gesamtboden im IISd-Horizont einen ^{14}C -Gehalt von $27,56 \pm 0,16$ pMC (~ 10.300 BP) auf. Daneben nimmt auch der C-Gehalt vom (Sw)-M-Horizont (0,49%) zum IISd-Horizont (0,16%) stark ab. Demnach wurden im Maisprofil im Gegensatz zu dem Profil im Fichtenforst nur geringe Mengen an organischem C während der holozänen Pedogenese in den tieferen Unterboden verlagert. Ein Großteil des organischen C wurde bereits bei der Sedimentation des Lösses im Weichsel-Glazial eingebracht. Die größere Differenz im ^{14}C -Gehalt zwischen dem Gesamtboden und der KWF in den IISw- und IISd-Horizonten im Vergleich zu den darüber liegenden Horizonten deutet daraufhin, dass jüngere OBS in Form von DOM den IISw- bzw. IISd-Horizont erreicht. Daneben zeigt die Anreicherung von Fe_d und Al_d in der Grenzschicht zwischen (Sw)-M und IISw, dass nur geringe Mengen der Metalle in den IISw-Horizont verlagert werden. Dies unterstützt die in Kapitel 5.2.1.4 aufgestellte Hypothese, dass der kolloidale Anteil des DOM – mit einem höheren Gehalt an Metallen – an Schichtgrenzen herausgefiltert wird und nur der gelöste Anteil tiefere Horizonte erreicht. Des Weiteren weist die Verschiebung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes des Gesamtbodens von $-18,92 \pm 0,05\text{‰}$ PDB im Ap1-M-Horizont auf $-26,24 \pm 0,2\text{‰}$ PDB im (Sw)-M-Horizont (vgl. Anhang Tab. 5) daraufhin, der seit 1979 eingebrachte maisbürtige C ($\delta^{13}\text{C}$ -Wert: $-12,7 \pm 0,2\text{‰}$ PDB; John 2003) wurde bisher kaum verlagert. Dementsprechend scheint das in die IISw- und IISd-Horizonte verlagerte DOC vornehmlich aus dem (Sw)-M-Horizont zu stammen. Diese Hypothese wird auch durch den erhöhten Anteil der KWF am C-Gesamtgehalt im (Sw)-M-Horizont gestützt.

Bei der durch die Filter-Fraktion im IISw-Horizont (kryoturbate Löss-Schicht) des Maisprofils erfassten OBS könnte es sich aufgrund des für partikuläre OBS geringen ^{14}C -Gehalts von $74,73 \pm 1,04$ pMC (~ 2.340 BP) und der geringen erfassten C-Menge (0,0005%-Bodengew.) um Holzkohlestaub handeln. Eine im (Sw)-M-Horizont gefundene Holzkohle, welche ein weiteres Indiz für das Kolluvium (Bodenmaterial, dessen Umlagerung mit dem Oberflächenabfluss von Stark-niederschlägen durch anthropogene Eingriffe ermöglicht wurde) weist allerdings einen höheren ^{14}C -Gehalt auf ($97,23 \pm 0,21$ pMC, ~ 225 BP, siehe Anhang Tab. 14). Demnach könnte der Holzkohlestaub entweder vor der Akkumulation des Kolluviums in die Kryoturbat-Löss-Schicht verlagert worden sein oder wesentlich wahrscheinlicher bei der als Kryoturbat-Löss angesprochenen Schicht handelt es sich ebenfalls um ein zu einem früheren Zeitpunkt abge-

lagertes urgeschichtliches Kolluvium, das aufgrund der späteren Parabraunerdebildung und Pseudovergleyung nicht erkannt wurde. Des Weiteren lässt sich anhand des Kalenderalters der Holzkohle im (Sw)-M-Horizont das maximale Alter des Kolluviums bestimmen. Das ^{14}C -Alter der Holzkohle von 225 ± 20 BP entspricht dem Kalenderaltersbereich 1648-1670 AD bzw. 1780-1797 AD, aufgrund der zeitlichen Schwankungen des ^{14}C -Gehalts der Atmosphäre (siehe Kapitel 3.3.1).

Aufgrund der günstigen bodenphysikalischen und -chemischen Eigenschaften von Lössböden ist eine ackerbauliche Nutzung des heutigen Maisstandortes sowohl im 17. als auch im 18. Jahrhundert anzunehmen. Nach dem Ende des Dreißigjährigen Krieges im Jahre 1648 wurden zwar die kriegsbedingt kurzzeitig wüstgefallenen Schläge wieder in Kultur genommen und damit wieder leichter erodierbar, es wurden aber kaum Bodenverlagerungen für diese Zeit dokumentiert (vgl. Abel 1978, Henning 1985, Bork 1983, Bork et al. 1998). Demgegenüber kam es nach 1740 infolge der stark gestiegenen Bevölkerungszahl zu einer Intensivierung des Getreideanbaus (Haushofer 1966, 1978; Henning 1985) und wieder vermehrt zu Starkregenereignissen und damit zu Bodenverlagerungen, insbesondere im Sommer 1785 (Bork et al. 1998). Dementsprechend wurde das Kolluvium (speziell der (Sw)-M-Horizont) in dem hier untersuchten Maisprofil wahrscheinlich zwischen 1780 und 1797 AD abgelagert.

In dem Profil des Fichtenforstes finden sich ebenfalls Holzkohlen in unterschiedlichen tiefen Horizonten als Indiz für umgelagertes Bodenmaterial. Die Holzkohlen weisen einen ^{14}C -Gehalt im Bh-Horizont von $92,40 \pm 0,27$ pMC (~ 635 BP) und im Bv-Cv-Horizont von $69,68 \pm 0,25$ (~ 2900 BP) bzw. $31,61 \pm 0,19$ pMC (~ 9.250 BP) auf (vgl. Anhang Tab. 14). Bei dem Profil unter dem Fichtenforst handelt es sich demnach – entgegen der Profilsprache im Gelände – um ein mehrfach geschichtetes Profil, wie es auch die Körnungsquotienten fS/mS und fU+gU/mS belegen (siehe Kapitel 4.1.3). Die Schichtung spiegelt sich jedoch im Gegensatz zu dem Maisprofil nicht durch sprunghafte Rückgänge im ^{14}C -Gehalt des Gesamtbodens und der Fraktionen KWF, PY und „Unlöslich“ wider. Ferner weist der Gesamtboden im Bv-Cv-Horizont einen wesentlich höheren ^{14}C -Wert ($87,33 \pm 0,27$ pMC) auf als die in ihm enthaltenen Holzkohlen ($69,68 \pm 0,25$ bzw. $31,61 \pm 0,19$ pMC). Demnach wirken sich die kolluvialen Schichten im Forstprofil nicht nachhaltig auf den vertikalen Transport der OBS aus – im Gegensatz zum Maisprofil.

Die unterschiedlich alten Holzkohlen im Bv-Cv-Horizont könnten gleichzeitig abgelagert worden sein oder wesentlich wahrscheinlicher der Bv-Cv-Horizont ist kein einheitlicher

Horizont; vielmehr besteht dieser aus mindestens zwei unterschiedlichen kolluvialen Schichten. Diese wurden bei der Bodenansprache aufgrund der späteren pedogenetischen Überprägung aber nicht als solche erkannt. Für die Holzkohle im Bh-Horizont ergibt sich ein Kalenderaltersbereich von 1296-1329 bzw. 1343-1395 AD. Da für den Zeitraum zwischen 1342 und 1347 AD extreme hygri sche Witterungsereignisse und starke Bodenverlagerungen in Deutschland berichtet wurden (Bork et al. 1998), ist der Zeitraum 1343-1395 AD für die Ablagerung des obersten Kolluviums am wahrscheinlichsten. Ferner ergibt sich für die beiden Holzkohlen im Bv-Cv-Horizont jeweils ein Kalenderaltersbereich von 1211-998 BC bzw. 8606-8295 BC. Dies zeigt, dass an diesem Standort im Spätglazial bzw. im beginnenden Holozän wahrscheinlich natürliche und in der Bronzezeit anthropogen bedingte Waldbrände auftraten, die teilweise starke Bodenverlagerungen ermöglichten. Allerdings ist es aufgrund von Substrateigenschaften und Klimamerkmalen (geringe Jahresdurchschnittstemperatur, Bodenart mittel-lehmiger Sand, hoher Skelettgehalt, vgl. Kapitel 4.1.3) wenig wahrscheinlich, dass die bronzezeitlichen Rodungen an diesem Standort zur Vorbereitung einer ackerbaulichen Nutzung durchgeführt wurden.

Der im Vergleich zu den anderen Fraktionen im Ahe-Horizont des Forststandortes (Abb. 5.15) sehr geringe ^{14}C -Gehalt ($66,23 \pm 0,35$ pMC) der Filter-Fraktion (= partikuläre OBS) deutet jedoch nicht auf ein kolluviale Überdeckung des Bh-Horizontes hin, da die in dem tiefer liegenden Bh-Horizont gefundene Holzkohle aus Kiefernholz (pers. Mitteilung Helmut Kroll 2007, Universität Kiel) einen deutlich höheren ^{14}C -Gehalt (siehe oben), d. h. ein geringeres Alter, aufweist. Die geringe ^{14}C -Konzentration der Filter-Fraktion könnte somit durch einen geringen anthropogenen Eintrag von *black carbon* oder fossilem C bedingt sein – möglicherweise Kettensägenölanhaftungen an Streuresten infolge des Holzeinschlages.

Die PY-Fraktion weist in der kolluvialen Deckschicht (Ap-M, (Sw)-M) des Maisprofils nicht signifikant unterschiedliche oder höhere ^{14}C -Gehalte auf als die KWF, während in der darunter liegenden Kryotur bat-Löss-Schicht und im Mineralboden des Fichtenstandortes die KWF wie angenommen höhere ^{14}C -Konzentrationen (= höherer Anteil von junger OBS) als die PY-Fraktion aufweist. Der höhere Anteil an junger OBS in der PY-Fraktion in dem Ap-M-Horizont scheint demnach durch die ackerbaulichen Eingriffe in den Boden bedingt zu sein. Daneben beeinflussen aber auch weitere pedogene Prozesse den Anteil an junger OBS in der PY-Fraktion, wie beispielhaft der nicht gepflügte (Sw)-M-Horizont zeigt, in dem die PY-Fraktion gleichfalls einen höheren Anteil an junger OBS aufweist. Demgegenüber beschrieben Kaiser und Ellerbrock (2005) in ihrer Untersuchung an Bodenmaterial aus Pflughorizonten einen

höheren Anteil an jungem C in der kaltwasserextrahierten im Vergleich zu der Na-Pyrophosphat-extrahierten Fraktion. Die unterschiedlichen Ergebnisse sind jedoch als Ausdruck der verschiedenen Extraktionsbedingungen in dieser Arbeit und der von Kaiser und Ellerbrock (2005) anzusehen (vgl. Kapitel 5.2). Des Weiteren weist die PY-Fraktion in den Mineralböden beider Profile statistisch nicht signifikant unterschiedliche oder höhere ^{14}C -Gehalte auf als der Gesamtboden. Demnach stellt die Bindung der OBS an die Mineralphase über polyvalente Kationen (z. B. an Tonminerale) keine Stabilisierung dieser dar, wenngleich in den Mineralböden beider Profile zwischen 20 und 50% der OBS in dieser Bindungsform vorliegen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Mikutta et al. (2007), welche in Labor-experimenten zeigen konnten, Bindungen der OBS an die Mineralphase über polyvalente Kationen sind weniger stabil als über Ligandenaustausch. Die OBS wird in Form des Ligandenaustausches vor allem an pedogenen Oxiden gebunden (Mikutta et al. 2007). Dies stützt die in Kapitel 5.2.1.4 aufgestellte These, wonach die refraktäre Fraktion des DOM durch die Bindung von kolloidal vorliegenden Metalloxiden mit der OBS bedingt ist.

Der stark durch den maisbürtigen C beeinflusste Pflughorizont (Ap1-M- und Ap2-M) in Rothalmünster weist einen C-Vorrat von $6,57 \text{ kg m}^{-2}$ auf, bei einem berechneten jährlichen C-Gesamt-Eintrag durch den Maisanbau von $0,63 \text{ kg m}^{-2}$ (John et al. 2005). Demgegenüber beträgt unter dem Fichtenforst der C-Vorrat der organischen Auflage und des durch die Streu und die Wurzeln stark beeinflussten Ahe-Horizont zusammen $10,52 \text{ kg m}^{-2}$, bei einem jährlichen C-Eintrag durch den Streufall von $0,13 \text{ kg m}^{-2}$ (Kalbitz et al. 2004b). Nach Keyes und Grier (1981) beträgt der zusätzliche C-Eintrag durch Wurzelbiomasse und -exsudate unter Nadelwald ca. 45% des Eintrags durch die Streu. Demnach werden in dem Fichtenforst insgesamt jährlich etwa $0,19 \text{ kg C m}^{-2}$ dem Boden zugeführt. Da nur sehr wenig OBS in dem Maisprofil verlagert wird (siehe oben), weist dies auf eine schnelle mikrobielle Veratmung von einem großen Teil der maisbürtigen OBS hin. Der schnellere mikrobielle Abbau in dem hier untersuchten Maisprofil ist dabei als Ausdruck sowohl der höheren Jahresmitteltemperatur (vgl. Kapitel 4.1.1, 4.1.3), der potentiell leichteren Abbaubarkeit von Maisstroh (vgl. Kalbitz et al 2003a, b), der höheren pH-Werte (vgl. Abb. 5.14, 5.15) als auch der Belüftung des Bodens durch das Pflügen (vgl. Küster und Sauter 1985) anzusehen.

5.3.3 Profile unter starker anthropogener Belastung mit fossilem C

Die Böden der Parzellen des „Ewigen Roggens“ in Halle sind geprägt durch eine hohe Verunreinigung (~ 52%) mit fossilem C als Folge der Braunkohleindustrie, welche sich in den sehr niedrigen ^{14}C -Gehalten in der Huminfraction des Oberbodens (Abb. 5.16) widerspiegelt (Rethemeyer et al. 2004). Darüber hinaus zeigen die Böden einen atypischen ^{14}C -Tiefenverlauf gegenüber Böden anderer Gebiete: Der ^{14}C -Gehalt nimmt mit zunehmender Tiefe zu (vgl. Kapitel 5.1). Der atypische ^{14}C -Tiefenverlauf in den Böden des „Ewigen Roggens“ könnte sowohl durch die atmosphärischen Deposition der Braunkohlestäube und der sich daran anschließenden natürlichen Bodenprozesse als auch durch weitere anthropogene Beeinflussungen des Bodens (Pflügen, Einmischung von Substraten etc.) bedingt sein. Um die möglichen Einflussfaktoren auf den ^{14}C -Tiefenverlauf zu untersuchen, wurde als Vergleich zu den Böden des „Ewigen Roggens“ die durch Bewirtschaftungsmaßnahmen nur sehr gering beeinflusste Grünfläche (nur regelmäßiges Mähen) vor dem ehemaligen Gewächshaus der Versuchsanlage hinsichtlich ihres ^{14}C -Tiefenverlaufs untersucht.

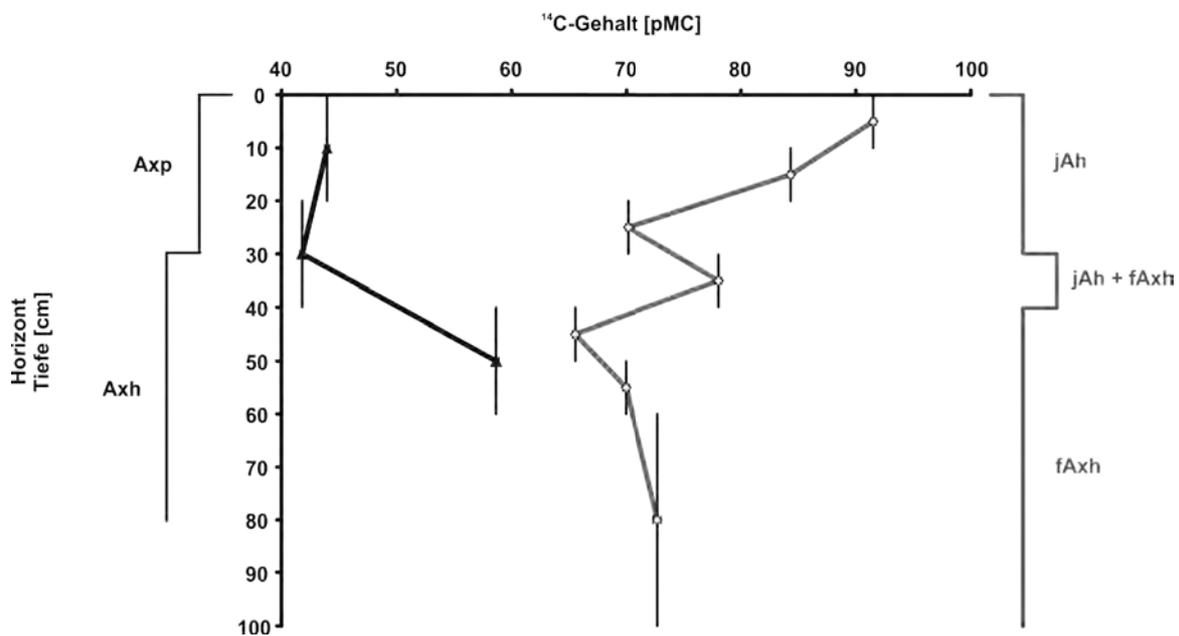


Abb. 5.16: ^{14}C -Gehalt der Huminfraction auf der Fruchtfolge-Parzelle des „Ewigen Roggens“ im März 2001 (geschlossene Symbole, schwarze Linien, Daten aus Rethemeyer 2004) und des Gesamtbodens der Grünlandfläche (offene Symbole, graue Linien, vgl. Anhang Tab. 11) in Halle. Die Balken der Y-Achse geben den jeweiligen Probenbereich wieder. Für weitere Informationen zur Profilsprache siehe Kapitel 4.

Der Boden unter dem in den 1960er Jahren angelegten Grünland zeigt in den oberen 30 cm eine deutliche Abnahme des ^{14}C -Gehalts in dem Gesamtboden mit zunehmender Tiefe, gefolgt von

einem geringmächtigen Bereich einer positiven ^{14}C -Anomalie und einem mächtigeren Bereich mit der für die Hallenser Böden beschriebenen Zunahme der ^{14}C -Konzentration mit zunehmender Tiefe (Abb. 5.16). Dies unterstützt den Geländebefund eines Auftragsbodens (als jAh-Horizont ausgewiesen, siehe Kapitel 4.1.4) von etwa 30 cm Mächtigkeit über den ursprünglichen Boden, mit einem Mischhorizont (jAh+fA_{xh}-Horizont) dazwischen. Die ^{14}C -Gehalte in dem Auftragsboden sind deutlich höher als im Oberboden des „Ewigen Roggens“, jedoch mehr als 10 pMC niedriger als in dem von Rethemeyer (2004) untersuchten Grünland am Standort Rotthalmünster, welches nur in vernachlässigbarer Weise mit fossilem C verunreinigt ist. In dem Auftragsboden unter Grünland finden sich daneben – ähnlich wie in den Böden des „Ewigen Roggens“ (vgl. Rethemeyer 2004) – schwarze Partikel (Abb. 5.17), die als Stäube aus fossilem C (wahrscheinlich Braunkohlestäube) gedeutet werden. Demnach ist der Auftragsboden in Halle ebenfalls durch die atmosphärische Deposition mit fossilem C verunreinigt, jedoch im geringeren Maße als die Böden des „Ewigen Roggens“. In dem Auftragsboden kommt es jedoch im Gegensatz zu den Böden des „Ewigen Roggens“ zu einer Abnahme des ^{14}C -Gehalts mit zunehmender Tiefe. Demnach bedingt die atmosphärische Deposition von Braunkohlestäuben nicht den atypischen ^{14}C -Tiefenverlauf in den Böden des „Ewigen Roggens“.

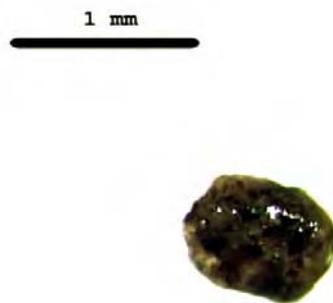


Abb. 5.17: Foto eines schwarzen Partikels, separiert aus der Tiefenstufe 10-20 cm der Grünlandfläche in Halle (Saale).

Als Grund für die geringere Belastung des Auftragsbodens mit fossilem C ist eine seit den 1960er Jahren abnehmende atmosphärische Deposition anzuführen. So nahm der ^{14}C -Gehalt der Huminfraktion in den Böden des „Ewigen Roggens“ (Tiefenstufe: 0-20 cm) von 26,94 pMC im Jahre 1961 (Archivprobe, Roggenparzelle ohne Düngung) auf 43,96 pMC im Jahre 2001 (Fruchtfolge-Parzelle ohne Düngung) zu (vgl. Rethemeyer 2004). Des Weiteren konnten

Schmidt et al. (2000) einen signifikanten Rückgang im C-Gehalt auf den verschiedenen Roggenparzellen des „Ewigen Roggens“ ab 1990 nachweisen, welcher ebenfalls auf einen verminderten Eintrag von Braunkohlestäuben zurückgeführt wurde.

Neben dem verminderten Eintrag von fossilem C bedarf es auch einer relativen Verminderung des fossilen C-Anteils, um die beschriebene Erhöhung des ^{14}C -Gehalts in den Böden des „Ewigen Roggens“ zu erreichen, da es sonst zu einer stetigen Zunahme des fossilen C-Anteils kommen müsste. Die relative Verminderung des fossilen C-Anteils kann dabei durch die erhöhte Zufuhr von rezenter OBS als Folge von Änderungen in der Bewirtschaftungsweise (1), der Verlagerung infolge Bioturbation (2), des mikrobiellen Abbaus (3), der Verlagerung durch Wasser (4) oder durch die Einmischung von Bodenmaterial mit im Vergleich höheren ^{14}C -Gehalten (5) erfolgen.

Änderungen der Bewirtschaftungsweise

Auf den Böden des „Ewigen Roggens“ kam es infolge des Anbaus von Leguminosen als Zwischenfrucht zwischen den Jahren 1961 und 1967 zu einer schrittweisen Erhöhung des C-Gehalts im Axp-Horizont um etwa 0,1%. Dieser Anstieg wurde aber durch die Änderung der Pflugtiefe von 20 auf 25 cm im Jahre 1970 in wenigen Jahren wieder rückgängig gemacht (vgl. Schmidt et al. 2000, Merbach et al. 2000). Dieser geringe und temporäre Anstieg durch die erhöhte Zufuhr von Pflanzenrückständen kann dementsprechend die beobachtenden Veränderungen im ^{14}C -Gehalt zwischen 1961 und 2001 nicht erklären. Des Weiteren kann auch die veränderte Pflugtiefe nicht zu einer Erhöhung des ^{14}C -Gehalts in der Tiefenstufe 0-20 cm beigetragen haben, da die Tiefenstufe 20-40 cm einen niedrigeren ^{14}C -Gehalt im Jahre 2001 aufweist als die Tiefenstufe 0-20 cm (siehe Abb. 5.16).

Bioturbation

Die für die Bioturbation bedeutsame Fauna in Ackerböden besteht überwiegend aus Springschwänzen (*Collembola*) und Ringelwürmern, insbesondere Regenwürmern (*Lumbricidae*) (vgl. Scheffer/Schachtschabel 1998), welche nach früheren Studien hauptsächlich im Oberboden leben (endogäisch) und deren Nahrungsaufnahme ebenfalls im Oberboden stattfindet (vgl. Wilcke 1953, Gerard 1963, Briones et al. 2005, Chamberlain et al. 2006).

^{13}C -Messungen an auf der Maisparzelle des „Ewigen Roggens“ im April 2006 gefangenen juvenilen und adulten Regenwurmexemplaren der endogäischen Gattung *Aporrectodea caliginosa* zeigen, dass juvenile Exemplare einen höheren Anteil (etwa 70%) an maisbürtigem C physiologisch aufnehmen als adulte Exemplare (etwa 50%), aufgrund des um 2,4‰ niedrigeren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der adulten im Vergleich zu den juvenilen Exemplaren (-15,83‰ PDB, Anhang Tab. 12) bei einem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Maispflanzen in Halle von -11,6‰ (John 2003). Wahrscheinlich haben die adulten im Gegensatz zu den juvenilen Regenwürmer auch auf den mit Roggen bestellten Nachbarparzellen Nahrung aufgenommen. Andererseits zeigen die ^{14}C -Gehalte der hier untersuchten Regenwürmer in Halle, dass die juvenilen Exemplare geringe Mengen an älterem (vor 1954 gebildetem) oder fossilem C physiologisch aufnehmen, da sie einen ^{14}C -Gehalt von $104,61 \pm 0,36$ pMC (Anhang Tab. 12) und damit einen statistisch signifikant niedrigeren Wert als die Atmosphäre (Sommer 2005: 106,35 pMC; pers. Mitteilung Ingeborg Levin 2006, Universität Heidelberg) aufweisen. Demgegenüber weisen die adulten Exemplare einen statistisch nicht signifikant höheren ^{14}C -Gehalt ($107,02 \pm 0,41$ pMC, Anhang Tab. 12) als die rezente Atmosphäre auf, was eine physiologische Aufnahme von nur rezenter organischer Substanz anzeigt. Die bevorzugte physiologische Aufnahme von maisbürtigem C, der zum größten Teil im Pflughorizont vorkommt (vgl. John 2003), im Falle der juvenilen Regenwürmer sowie die hohe Aufnahme von nicht maisbürtiger rezenter OBS durch die adulten Exemplare stützt damit die Ergebnisse früherer Studien, wonach die Nahrungsaufnahme von Regenwürmer hauptsächlich im Oberboden stattfindet (siehe oben). Dementsprechend ist eine vertikale Durchmischung des Bodens durch Regenwürmer als sehr gering einzustufen (vgl. Scharpenseel et al. 1986, Marhan und Scheu 2006). Für Springschwänze konnte Chamberlain et al. (2006) gleichfalls eine geringe Durchmischung des Bodens nachweisen. Demnach scheidet Bioturbation als Ursache für die Verminderung des fossilen C-Anteils in den Böden des „Ewigen Roggens“ aus.

Allerdings führt die Anwesenheit von Regenwürmern und Springschwänzen zu einer Stimulierung des mikrobiellen Abbaus von labiler als auch von auf unterschiedliche Weisen stabilisierter organischer Substanz (Fox et al. 2006, Speratti und Whalen 2008) und könnte somit den mikrobiellen Abbau des fossilen C forcieren.

Mikrobieller Abbau

Der Abbau auch von fossilem C, insbesondere durch gram-positive Bakterien, in Halle konnte von Rethemeyer (2004) nachgewiesen werden. Jedoch erscheint der ablaufende mikrobielle

Abbau von fossilem C als Hauptgrund für den starken zeitlichen Anstieg im ^{14}C -Gehalt der Huminfraction im „Ewigen Roggen“ höchst unwahrscheinlich, da etwa 50% des fossilen C-Gehalts von 1961 mikrobiell abgebaut und den Oberboden auf diese Weise hätten entzogen werden müssen, um eine Erhöhung um 17 pMC zwischen den Jahren 1961 und 2001 zu erreichen. Insbesondere die bis zum Jahre 1990 anhaltende atmosphärische Deposition von Braunkohlestäuben (Schmidt et al. 2000) sowie die große Menge an fossilem C in den Böden des „Ewigen Roggens“ (~ 50% des C-Gehalts, Rethemeyer 2004) lassen dies unwahrscheinlich erscheinen.

Verlagerung durch Wasser

Die Abnahme im ^{14}C -Gehalt der Huminfraction zwischen der Tiefenstufe 0-20 und 20-40 cm des „Ewigen Roggens“ könnte weiterhin durch eine Verlagerung des fossilen C durch Bodenwasser bedingt sein (Abb. 5.16). Allerdings scheinen nur geringe Mengen auf diese Weise in den tieferen Unterboden verlagert worden zu sein, da sich der ^{14}C -Gehalt zwischen den Tiefenstufen 0-20 und 20-40 cm nur um etwa 2 pMC verringert und darauf ein starker Anstieg im ^{14}C -Gehalt folgt. Unter Annahme einer vollständigen Homogenisierung des Ap-Horizonts (0-30 cm) entspricht das Bodenmaterial in der Tiefenstufe 20-40 cm noch bis 30 cm der darüber liegenden Tiefenstufe. Der ^{14}C -Gehalt der Huminfraction im Tiefenabschnitt 30-40 cm senkt sich somit rechnerisch auf etwa 40 pMC. Unter der Annahme, dass der zeitliche Anstieg im ^{14}C -Gehalt der Huminfraction in der Tiefenstufe 0-20 cm durch Verlagerung des fossilen C im Bodenwasserstrom bedingt ist, müssten die tieferen Schichten aber einen deutlich niedrigeren ^{14}C -Gehalt aufweisen. Die Verlagerung durch den Bodenwasserstrom kann daher nicht der Hauptgrund für den beobachteten ^{14}C -Anstieg in der Tiefenstufe 0-20 cm des „Ewigen Roggens“ sein.

Der von 1961 auf 2001 beobachtete Anstieg der ^{14}C -Konzentration in der Tiefenstufe 0-20 cm des „Ewigen Roggens“ scheint nach Abwägung der anderen möglichen Ursachen daher durch die Einmischung von anderem Bodenmaterial nach 1961 bedingt zu sein – trotz des Fehlens solcher Eingriffe in den publizierten Berichten der Versuchsfläche. Demnach scheint auch der Auftrag von Bodenmaterial zu früheren Zeitpunkten wahrscheinlich. Dies könnte den atypischen ^{14}C -Tiefenverlauf im „Ewigen Roggen“ als Folge von Bodenaufträgen mit unterschiedlichen Anteilen an fossilem C (z. B. Abraummateriale des Braunkohletagebaus) erklären.

5.4 Beitrag einzelner Stabilisierungsmechanismen zur C-Stabilisierung in Böden

Wechselwirkungen zwischen der OBS und der Mineralphase werden als ein wichtiger Prozess gegen den Abbau der OBS angesehen (Oades 1988, Six et al. 2002b, v. Lützow et al. 2006). Der Schutz durch diese Wechselwirkungen soll dabei sowohl den Zugang von Mikroorganismen als auch den von Sauerstoff zu der OBS reduzieren und damit den Abbau dieser verringern (Six et al. 2002b). Der verringerte Zugang der Mikroorganismen zu der geschützten OBS wird hierbei als besonders wichtig angesehen, da nur etwa 5% der OBS abiotisch oxidiert werden (v. Lützow et al. 2006). Neben der unterschiedlichen chemisch-physikalischen Bindung der OBS an die Mineralphase wird der Assoziierung von Mineralpartikeln und ihrer räumlichen Anordnung eine Schlüsselrolle in der OBS-Dynamik zugewiesen (v. Lützow et al. 2007). In der Literatur werden zur Erfassung des räumlichen Schutzes zahlreiche physikalische Fraktionierungsmethoden beschrieben, wie Sieben, Sedimentation, Dispergierung oder Dichtentrennung (Tisdall und Oades 1982, Golchin et al. 1994c, Six et al. 2001, v. Lützow et al. 2007). Der Vorteil der physikalischen Fraktionierungsverfahren gegenüber den gleichfalls eingesetzten chemischen Verfahren liegt in der geringeren Zerstörung und damit chemischen Veränderung der OBS (Christensen 2001). Sie führen aber teilweise – ähnlich wie die chemischen Fraktionierungsmethoden – zum Abtöten der Mikroorganismen und damit zu einer Veränderung der Fraktionen gegenüber dem Boden *in situ*.

Physikalisch definierte OBS-Fractionen wurden in zahlreichen ^{13}C -Studien (z. B. Balesdent et al. 1998, John et al. 2005, Yamashita et al. 2006) untersucht. Daneben wurden sowohl physikalische als auch chemische OBS-Fraktionierungsverfahren in mehreren ^{14}C -Studien (z. B. Scharpenseel 1977, Scharpenseel et al. 1986, Trumbore und Zheng 1996, Rethemeyer 2004) angewendet. In beiden Fällen zeigten die Fraktionen signifikante Unterschiede in ihrer C-Dynamik. In den nachfolgenden Kapiteln werden sowohl chemisch- als auch physikalisch definierte OBS-Fractionen verwendet, zum einen um die generelle Bedeutung der Mineralbindung für die langfristige Stabilisierung der OBS, zum anderen um den Stellenwert der Partikelgröße bei dieser Art der Stabilisierung zu untersuchen. Darüber hinaus wird der Einfluss der Aggregation auf die C-Dynamik in Oberböden sowie die Stabilisierung der OBS durch den Einschluss in Fe-Mn-Konkretionen anhand von ^{14}C -Messungen genauer untersucht.

5.4.1 C-Stabilisierung durch Interaktion mit der Mineraloberfläche

Die Bindung von organischer Substanz an Mineraloberflächen wird als ein Stabilisierungsprozess dieser angesehen. Dabei wird davon ausgegangen, dass an Mineraloberflächen sorbierte Moleküle nicht von Mikroorganismen aufgenommen werden können (Chenu und Stotzky 2002). Seit den 1960er Jahren wurden in der bodenkundlichen ^{14}C -Forschung Untersuchungen zur Isolierung einer stabilisierten C-Fraktion durchgeführt: Anfangs um eine Datierung von Böden über organische Reste aus der Anfangszeit der Bodenbildung zu ermöglichen (z. B. Paul et al. 1964, Scharpenseel 1968, 1972, 1977), später um Modellrechnungen und Vorhersagen zur C-Bilanzierung von Landschaften und Ökosystemen vornehmen zu können, z. B. mithilfe des „Century Models“ (Parton et al. 1987) oder des „Rothamsted Carbon Models“ (Jenkinson und Rayner 1977, Jenkinson et al. 1992). Dabei wurden zahlreiche chemische Fraktionierungsmethoden vorgeschlagen und als effektiv postuliert. Beispiel hierfür sind die einfache oder schrittweise Hydrolyse mit HCl (z. B. Scharpenseel 1977, Leavitt et al. 1996, Six et al. 2002b, Plante et al. 2006), schrittweise Hydrolyse mit Trifluoressigsäure und HCl (Poirier et al. 2003, Quénéa et al. 2006a), Oxidation mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2 ; Plante et al. 2004, Eusterhues et al. 2005a), Natriumpersulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$; Eusterhues et al. 2003) oder Natriumhypochlorit (NaOCl ; Kleber et al. 2005, Mikutta et al. 2005) sowie die Kopplung von Natriumhypochlorit-Oxidation mit nachgeschalteter Demineralisierung mit Flusssäure ($\text{NaOCl}+\text{HF}$; Mikutta et al. 2006). Oxidative Verfahren (H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaOCl) sollen dabei den mikrobiellen Abbau imitieren, indem sie überwiegend schwächer an die Mineralphase gebundene OBS entfernen (Eusterhues et al. 2003, Plante et al. 2004, Mikutta et al. 2006). Bei der Hydrolyse wird im Gegensatz dazu angenommen, dass es zu einer Anreicherung von rekalcitranten Makromolekülen kommt, indem überwiegend Proteine und Polysaccharide, welche als leicht mikrobiell abbaubar gelten, entfernt werden (Leavitt et al. 1996, Six et al. 2002b).

Die Vielzahl der angewendeten Verfahren zur chemischen Fraktionierung zeigt, dass bisher kein einheitliches Verfahren existiert. Auch variieren die Ergebnisse bezüglich der nach der chemischen Behandlung verbleibenden Menge der OBS und ihrer Stabilität erheblich. So werden in der Literatur ^{14}C -Gehalte der chemisch resistenten OBS-Fraktion im Bereich von 40 pMC bis über 100 pMC berichtet (z. B. Theng et al. 1992, Eusterhues et al. 2005a, Kleber et al. 2005, Mikutta et al. 2006). Darüber hinaus sind die Verfahren bisher nicht vergleichend untersucht wurden. Um das Potenzial der verschiedenen Fraktionierungsmethoden zur Isolierung einer stabilisierten mineralgebundenen C-Fraktion zu testen, wurden diese vergleichend an Bodenproben des Ap-M- und (Sw)-M-Horizontes der Maisfläche in Rotthalmünster (Probe-

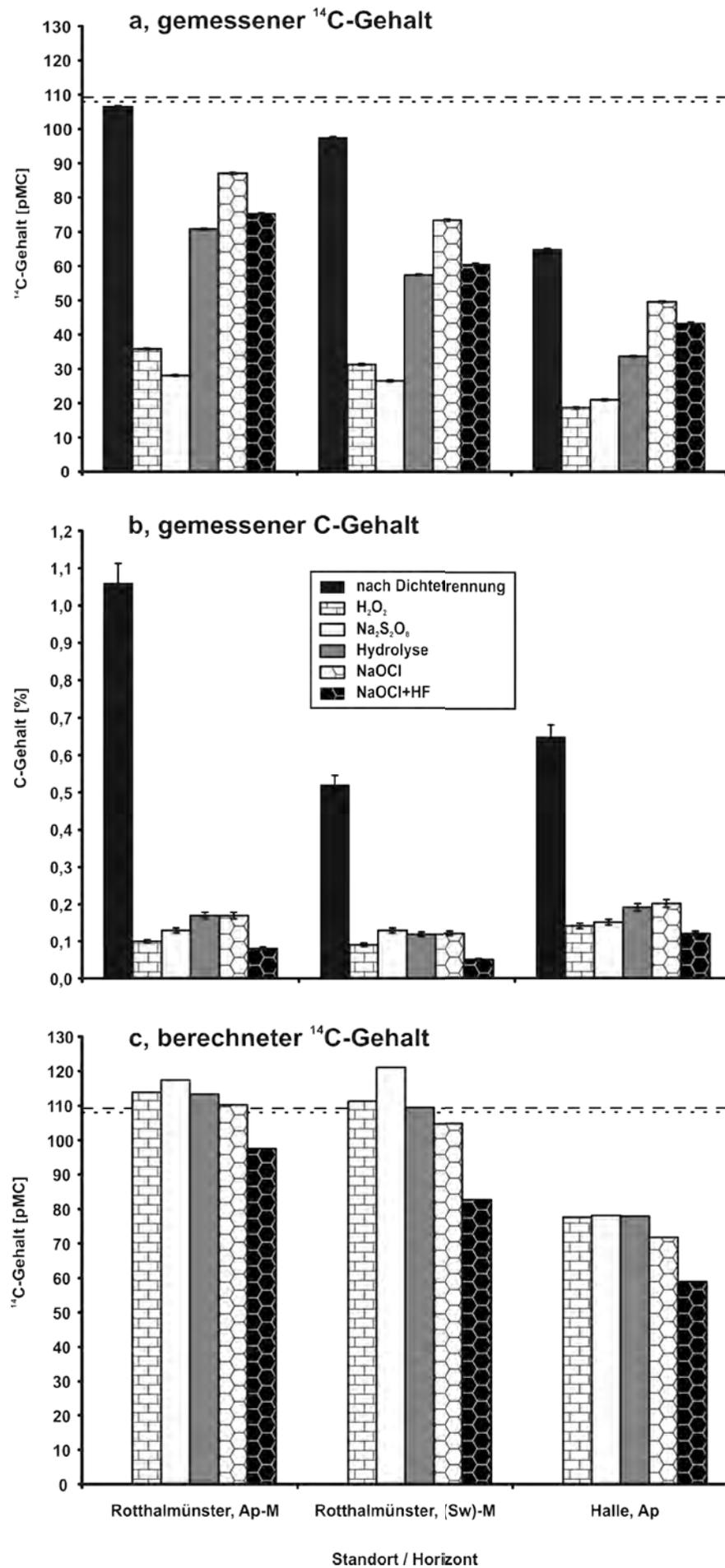
nahme 2002) sowie des Ap-Horizontes der Maisfläche in Halle (Probenahme 2000) durchgeführt. Abb. 5.18 zeigt den ^{14}C - und C-Gehalt vor (d. h. nach durchgeführter Dichtentrennung) und nach der jeweiligen Fraktionierung sowie den über eine Massenbilanz errechneten ^{14}C -Gehalt der entfernten Fraktion.

Alle Fraktionierungsmethoden führen zu einem starken, recht einheitlichen Rückgang des C-Gehalts (Abb. 5.18b) auf 7 bis 16% des C-Gehalts vor der Behandlung im Ap-M-Horizont in Rotthalmünster, auf 10 bis 25% im (Sw)-M-Horizont in Rotthalmünster und auf 18 bis 30% im Ap-Horizont in Halle. Das Ausmaß des Rückgangs im ^{14}C -Gehalt ist dagegen bei den einzelnen Fraktionierungsmethoden sehr unterschiedlich (Abb. 5.18a). Alle Fraktionierungsmethoden entfernen demnach stark C, zum Teil aber sehr unspezifisch hinsichtlich der Stabilität der nach der Behandlung verbliebenen mineralgebundenen OBS gegenüber dem oxidativen und mikrobiellen Abbau (Abb. 5.18c).

Wasserstoffperoxid

Die Behandlung mit H_2O_2 führt bei den Proben aus Rotthalmünster zu einem nicht signifikanten Unterschied im C-Gehalt und damit zu einem höheren Anteil an H_2O_2 -resistentem C in dem C-ärmeren Unterboden. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch Eusterhues et al. (2005a), die für die Standorte Steinkreuz und Waldstein eine Zunahme des H_2O_2 -resistenten C-Anteils mit zunehmender Tiefe beschrieben. Nach Kaiser und Guggenberger (2003) ist die Bindung der OBS an die Mineraloberfläche wahrscheinlich umso stärker, je weniger OBS mit der Mineralphase assoziiert ist, da bei einer geringeren Beladungsdichte der Mineralphase mehr Ligandenbindungen zwischen einzelnen organischen Molekülen und der Mineralphase bestehen: Dies führt zu einem stärkeren Schutz gegenüber der chemischen Oxidation. Der ^{14}C -Gehalt der H_2O_2 -resistenten C-Fraktion ist mit 35,84 pMC (~ 8.200 Jahre BP) im Oberboden bzw. mit 31,31 pMC (~ 9.300 Jahre BP) im Unterboden in Rotthalmünster sehr gering und deutlich niedriger gegenüber den von Eusterhues et al. (2005a) ermittelten Minimalwerten für die Standorte Waldstein (52,0 pMC; ~ 5.300 Jahre BP) und Steinkreuz (49,3 pMC; ~ 5.600 Jahre BP).

Weiterhin führte die H_2O_2 -Behandlung bei den Proben von Eusterhues et al. (2005a) nur zu einem Rückgang des C-Gehalts auf 25 bzw. 30% des Ausgangswertes gegenüber 9 bzw. 17% bei den hier untersuchten Ober- bzw. Unterboden. Dies kann zum Teil auf die bei Eusterhues et al. (2005a) nicht entfernte junge partikuläre OBS zurückgeführt werden, welche kaum oxidiert wird (vgl. v. Lützow et al. 2007). Ein weiterer Grund könnte die im Vergleich zu den Stand-



orten Waldstein und Steinkreuz andere Mineralogie des Lössbodens in Rothalmünster sein. Torn et al. (1997) vermuteten eine starke Beeinflussung der langfristig stabilisierten C-Fraktion durch die Mineralart. Daneben ermittelten Leavitt et al. (2007) für das Ausgangsmaterial Löss unter verschiedenen Bodentypen in den *Great Plains* ähnlich hohe ^{14}C -Alter für die Gesamtböden von 9.-11.000 Jahren BP. Ein Teil der OBS in Lössböden scheint demnach nicht das Resultat der holozänen Pedogenese zu sein, sondern bereits während der Sedimentation des Lösses in Form von Pflanzenresten oder geogenem C eingebracht und stabilisiert worden zu sein (vgl. Kapitel 5.3.2). Die Stabilisierung der H_2O_2 -resistenten Fraktion könnte dabei neben der Bindung an mineralischen Partikeln auch durch den Einschluss von organischem C in die sehr langlebigen Phytolithe, welche in den bei der Sedimentation des Lösses beteiligten Gräsern gebildet wurden, abgelaufen sein (vgl. Pécsi und Richter 1996, Clarke 2003, Krull et al. 2003). Phytolithe konnten von Parr und Sullivan (2005) für einen tropischen Boden aus Tephra bereits als wichtiger und langfristiger C-Speicher nachgewiesen werden. Darüber hinaus weisen die meisten Böden einen Phytolith-Anteil von 2 bis 3 Gew.-%, einige sogar von mehr als 5 Gew.-% auf (vgl. Clarke 2003), der die geringen gemessenen C-Gehalte (Abb. 5.18b) erklären könnte. Für die Hypothese der Anreicherung von Phytolithen in der hier untersuchten H_2O_2 -resistenten Fraktion spricht weiterhin, dass für die Isolierung von Phytolithen gleichfalls u. a. H_2O_2 verwendet wird (vgl. Krull et al. 2003). Die Phytolithe als möglicher langfristiger C-Speicher unterstreichen somit die angenommene Rolle der Bodenmineralogie bei der C-Stabilisierung.

Im Vergleich zur Unterbodenprobe aus Rothalmünster weist die Hallenser Probe trotz eines höheren C-Gehalts einen höheren Anteil an H_2O_2 -resistentem C auf. Zusammen mit dem sehr niedrigen ^{14}C -Gehalt deutet dies auf einen hohen Anteil von fossilem C auch nach Oxidation mit H_2O_2 hin. Zwar wurde durch die vor der H_2O_2 -Behandlung ausgeführte Dichtentrennung der partikuläre Teil des fossilen C (z. B. Braunkohleasche) abgetrennt, wie der Anstieg im ^{14}C von 52,03 pMC vor der Dichtentrennung auf 64,85 pMC nach der Dichtentrennung bei dem gleichzeitigen Rückgang des C-Gehalts von 1,06% auf 0,64% zeigt (siehe Anhang Tab. 10). Der weiterhin sehr niedrige ^{14}C -Gehalt zeigt jedoch, ein Teil des fossilen C liegt in mineral-

Abb. 5.18 (linke Seite): ^{14}C -Gehalte (a, siehe auch Anhang Tab. 10) und C-Gehalte (b, Daten aus Helfrich 2006) nach Dichte- bzw. chemischer Fraktionierung sowie die über eine Massenbilanz errechneten ^{14}C -Gehalte der chemisch entfernten Fraktion (c) der Maisböden in Rothalmünster und Halle. Bei der NaOCl -+ HF -Behandlung ist der ^{14}C -Gehalt der entfernten Fraktion abweichend nicht in Relation zu dem Gehalt nach der Dichtentrennung angegeben, sondern zu dem nach der NaOCl -Oxidation. Die gestrichelte Linie gibt den atmosphärischen ^{14}C -Gehalt im Sommer 2000 und die gepunktete Linie den im Sommer 2002 wieder (Levin und Kromer 2005).

gebundener Form vor. Für diesen mineralgebundenen Teil des fossilen C ergibt sich durch die H_2O_2 -Behandlung trotz des hohen Anteils eine Reduktion des Gehalts von gut 65% unter den folgenden Annahmen: (1) die Hallenser Probe enthalte nach der Dichtentrennung sowohl rezente als auch fossilen C sowie die gleiche Menge mit dem gleichen ^{14}C -Gehalt an stabilisiertem C wie der Standort Rotthalmünster und (2) durch die H_2O_2 -Behandlung wird der gesamte rezente C entfernt. Demgegenüber weist eine mit H_2O_2 behandelte Probe aus Halle ohne vorherige Dichtentrennung (nicht in Abb. 5.18 dargestellt, siehe Anhang Tab. 10) einen etwa 6 pMC niedrigeren ^{14}C -Gehalt im Vergleich zu der mit vorheriger Dichtentrennung auf, bei einem im Vergleich 2,8-fach höheren C-Gehalt. Junge partikulär vorliegende Pflanzenreste werden dabei nicht durch H_2O_2 oxidiert und führen somit zu einem höheren C-Gehalt in der Probe ohne vorherige Dichttrennung (vgl. z. B. Eusterhues et al. 2005a, v. Lützow et al. 2007). Gleichfalls sollten die jungen partikulären Pflanzenreste zu einer Erhöhung des ^{14}C -Gehalts führen – im Gegensatz zu dem hier gemessenen ^{14}C -Gehalt. Dies deutet somit auf eine hohe chemische Resistenz des partikulären fossilen C gegenüber der Oxidation mit H_2O_2 hin, wie sie auch von Schmidt et al. (1999b) beschrieben wurde. Der Vergleich zeigt, sowohl mit als auch ohne vorherige Dichttrennung ist die H_2O_2 -resistente Fraktion stark durch fossilen C beeinflusst, wobei jedoch mineralgebundener fossiler C stärker oxidiert wird als partikulär vorliegender fossiler C.

Insgesamt führt die Behandlung mit H_2O_2 zur Isolierung einer langfristig stabilisierten und mineralgebundenen C-Fraktion, solange die Probe nicht durch fossilen C verunreinigt ist.

Natriumpersulfat

Die Oxidation mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ führte zu einem nicht signifikant unterschiedlichen C-Gehalt in den drei Proben. Somit weist die Unterbodenprobe aus Rotthalmünster einen höheren Anteil an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -resistentem C auf als die Oberbodenprobe in Rotthalmünster, wie bei der H_2O_2 -Behandlung. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Eusterhues et al. (2003), die für die Standorte Waldstein und Steinkreuz gleichfalls einen höheren Anteil an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -resistentem C im Unterboden beschrieb.

Die Proben aus Rotthalmünster weisen nach der gepufferten Oxidation mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ einen deutlich niedrigeren ^{14}C -Gehalt auf als nach der ungepufferten H_2O_2 -Behandlung. Eine Kontamination mit fossilem C durch den bei der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Oxidation eingesetzten NaHCO_3 -Puffer erscheint aber unwahrscheinlich, da einerseits die ^{14}C -Werte nach beiden Behandlungen-

arten in derselben Größenordnung liegen, andererseits nach der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Oxidation die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit $-26,2\text{‰}$ PDB etwa 1‰ niedriger anstatt höher als nach der H_2O_2 -Behandlung waren (Helfrich 2006), obwohl der verwendete NaHCO_3 -Puffer mit einem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $-5,3\text{‰}$ PDB zu einer Erhöhung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -resistenten Fraktion führen sollte (vgl. Helfrich 2006). Die niedrigeren ^{14}C -Gehalte nach der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Oxidation deuten somit zusammen mit den höheren C-Gehalten auf eine stärkere selektive Oxidation junger OBS durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ als durch H_2O_2 hin. Diese Annahme wird ebenso durch die hohen ^{14}C -Gehalte der entfernten Fraktion bei der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Oxidation (Abb. 5.18c) gestützt, welche deutlich über dem atmosphärischen ^{14}C -Gehalt liegen und somit auch auf die Oxidation von sub-rezenten Komponenten hinweisen. Aufgrund der ähnlich geringen ^{14}C -Gehalte der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -resistenten C-Fraktion im Vergleich zu denen der H_2O_2 -resistenten C-Fraktion scheint durch die $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Oxidation eine auf ähnliche Weise stabilisierte C-Fraktion isoliert zu werden.

Die Hallenser Probe weist nach der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Oxidation einen etwas höheren ^{14}C -Gehalt (~ 2 pMC) sowie einen ähnlichen C-Gehalt wie nach der H_2O_2 -Behandlung und damit gleichfalls einen hohen Anteil von fossilem C auf. Der etwas höhere ^{14}C -Gehalt nach der Behandlung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ lässt dabei eine etwas stärkere Oxidation des fossilen C im Gegensatz zu der durch H_2O_2 vermuten. Weiterhin weist eine ohne vorherige Dichtentrennung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -oxidierte Probe (nicht in Abb. 5.18 dargestellt, siehe Anhang Tab. 10) einen $7,5$ pMC niedrigeren ^{14}C -Gehalt anstatt eines höheren auf – ähnlich wie bei der H_2O_2 -Behandlung. Dies zeigt, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oxidiert sowohl partikulären als auch mineralgebundenen fossilen C in ähnlichem Maße wie H_2O_2 .

Insgesamt zeigt sich, durch die $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Oxidation kann eine langfristig stabilisierte mineralgebundene C-Fraktion isoliert werden, wenn die Probe nicht mit fossilem C verunreinigt ist.

Hydrolyse

Die gegen die schrittweise hydrolyse-resistente C-Fraktion stellt in den drei Proben einen Anteil zwischen 16 und 29% des C-Gehalts vor der Hydrolyse dar, wobei die Proben der beiden Ap-Horizonte – welche den höchsten Anteil an junge OBS beinhalten – einen deutlich höheren Anteil an resistenten C im Vergleich zu den Behandlungen mit H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ aufweisen. Zudem weisen die Proben aus Rotthalmünster wie auch die Hallenser Probe einen wesentlich höheren ^{14}C -Gehalt im Vergleich zu der Behandlung mit H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ auf. Dies deutet auf die nur teilweise Entfernung von jüngerer OBS durch die Hydrolyse hin.

Frühere Studien zeigten, dass vor allem proteinöse Verbindungen hydrolysiert werden (Paul et al. 2006), während aliphatische Verbindungen und Tannine sowie wahrscheinlich fossiler C resistent gegenüber der Hydrolyse sind (Poirier et al. 2000, 2002, 2003; Quénéa et al. 2005 a, b), dies unabhängig von ihrer Bindungsart an die Mineralphase (Balesdent 1996). Zudem konnten Paul et al. (2006) in ihrem Review darlegen, dass die hydrolyse-resistente Fraktion teilweise stark auf die Verminderung des C-Vorrats infolge von Landnutzungsänderungen reagiert. Durch schrittweise Hydrolyse kann somit keine langfristig stabilisierte C-Fraktion der mineralgebundenen OBS isoliert werden. Damit werden frühere Studien bestätigt, welche keinen Zusammenhang zwischen der Resistenz gegenüber der Hydrolyse und dem mikrobiellen Abbau im Boden nachweisen konnten (Trumbore 1993, Balesdent 1996, Poirier et al. 2003).

Natriumhypochlorit

Die C-Gehalte der NaOCl-resistenten Fraktion weisen keine signifikanten Unterschiede zu denen der hydrolyse-resistenten auf. Die daraus resultierenden C-Verluste durch NaOCl (69-84%) stimmen mit den Ergebnissen früherer Studien überein (Kleber et al. 2005, Mikutta et al. 2005, 2006). Jedoch sind die ^{14}C -Gehalte der NaOCl-resistenten Fraktion wesentlich höher als nach allen anderen hier untersuchten Behandlungsmethoden. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Zimmermann et al. (2007), die für die Ton- und Schluff-Fraktion deutlich geringere ^{14}C -Gehalte nach der NaOCl-Oxidation als nach der Hydrolyse berichteten. In der Studie von Zimmermann et al. (2007) wurde jedoch nur die partikuläre OBS $> 63 \mu\text{m}$ und damit die partikuläre OBS nur unvollständig entfernt, was zu einer Verjüngung der hydrolyse-resistenten Fraktion führt (vgl. Leavitt et al. 1996). Zudem ist durch die Hydrolyse mit HCl in einem Schritt der Verbleib von nicht enzymatisch umgewandelten Kohlenhydraten – in Form von Melanoidinen (Maillard-Reaktion) mit anderen Lösungseigenschaften – in der hydrolyse-resistenten Fraktion möglich, was gleichfalls zu einer Verjüngung führen kann (vgl. Poirier et al. 2003).

Neben den generell höheren ^{14}C -Gehalten weist die Hallenser Probe durch die NaOCl-Oxidation nur einen geringen Rückgang an ^{14}C (etwa 15 pMC) auf, bei einem Verlust von 70% des C-Gehalts. Darüber hinaus hat die entfernte Fraktion des (Sw)-M-Horizontes in Rotthalmünster einen ^{14}C -Gehalt zwischen 100 pMC und dem atmosphärischen ^{14}C -Gehalt (108,01 pMC; Levin und Kromer 2005), was damit auf einen Verlust von OBS hindeutet, die vor 1954 sowie nach 1954 gebildet wurde. Dies zeigt, dass sowohl junge als auch alte OBS – zum Teil sogar fossiler

C – durch NaOCl oxidiert werden. Dementsprechend kann durch die Oxidation mit NaOCl keine langfristig stabilisierte mineralgebundene C-Fraktion isoliert werden.

Natriumhypochlorit und Flusssäure

Die der NaOCl-Oxidation nachgeschaltete Demineralisierung mit HF führte in den Proben zu einem C-Verlust von etwa 50%. Einen ähnlichen prozentualen Rückgang berichtete auch Mikutta et al. (2006) für die von ihnen untersuchten zwölf Unterbodenhorizonte. Neben dem C-Verlust führte die Demineralisierung auch zu einem Rückgang in ^{14}C , wobei der Rückgang bei der mit fossilem C verunreinigten Probe aus Halle mit 6 pMC am geringsten war. Dies deutet auf einen Verlust von in Relation zu dem HF-Rückstand junger OBS hin. Dabei weist diese jüngere OBS selbst eine längere Verweilzeit im Boden auf oder stellt eine Mischung aus alter stabilisierter OBS bzw. fossilen Komponenten und junger OBS dar, wie die errechneten ^{14}C -Gehalte der HF-löslichen Fraktion zeigen. Die These des Verlusts von junger OBS wird auch gestützt durch die Ergebnisse von Schmidt und Gleixner (2005), die einen hauptsächlich Verlust von als jung angenommenen Kohlenhydraten und proteinöse Verbindungen durch HF beschrieben. Somit scheint eine Mischung aus stabilisierter OBS bzw. fossilen Komponenten und relativ junger OBS durch HF freigesetzt zu werden. Darüber hinaus wiesen Eusterhues et al. (2007) auf die Möglichkeit einer unvollständigen Demineralisierung von Tonmineralen hin, wenn diese mächtige Beläge aus OBS aufweisen. Dies hätte eine unvollständige Fraktionierung der OBS zur Folge. Dementsprechend kann durch die Behandlung mit NaOCl+HF keine langfristig stabilisierte Fraktion isoliert werden, ähnlich wie bei der NaOCl-Behandlung.

5.4.2 C-Dynamik in Partikelgrößenfraktionen

Generell wird durch die Wechselwirkung der OBS mit der Mineralphase eine langfristige Stabilisierung der OBS möglich, wie es das vorherige Kapitel gezeigt hat. Die stabilisierende Wirkung dieser organo-mineralischen Verbindungen nimmt dabei allgemein mit abnehmender Partikelgröße zu (Hassink 1997): Niedrigere ^{14}C -Gehalte oder höhere auf der Basis von $\delta^{13}\text{C}$ -Werten errechnete Umsatzzeiten deuten daraufhin, der C in der Ton- und Schlufffraktion ist stärker stabilisiert als der übrige C (z. B. Scharpenseel et al. 1986, Balesdent et al. 1987). Als ein wichtiger Mechanismus wird hierbei die Bindung an pedogene Oxide, u. a. in Form von Belägen, diskutiert (vgl. Kiem und Kögel-Knabner 2002, Eusterhues et al. 2005a, b). Die ^{14}C -Untersuchungen wurden jedoch hauptsächlich an Proben von A-Horizonten bzw. an Proben aus

tonreichen Böden durchgeführt (vgl. Scharpenseel et al. 1986, Trumbore und Zheng 1996, Schöning und Kögel-Knabner 2006). Um die C-Dynamik der Partikelgrößenfraktionen von tonarmen Böden zu untersuchen, wurde der C-Anteil und der ^{14}C -Gehalt in vier verschiedenen Partikelgrößenfraktionen sowohl für Ober- als auch Unterbodenproben der Forststandorte in Rotthalmünster (Beprobung 2005) und Steinkreuz bestimmt. Darüber hinaus wurde der Gehalt an dithionitlöslichem Al und Fe je Partikelgrößenfraktion bestimmt, um den Einfluss der pedogenen Oxide auf die C-Speicherung zu untersuchen.

C-Anteil der Partikelgrößenfraktionen

Der Anteil je Partikelgrößenfraktion an dem insgesamt in den Fraktionen enthaltenem C-Gehalt zeigt Tab. 5.8a. Die Wiederfindung lag für das Gesamtgewicht der Proben dabei bei etwa 97%. Das bei der Nasssiebung verwendete Spülwasser führte zu einem geringen Verlust an C von < 1% und lag damit in dem für Wasser-Extrakte üblichen Bereich (vgl. Kapitel 5.2.1.1f).

In dem schluffigen Boden (~ 74% U) in Rotthalmünster entfielen im Ah-Horizont etwa 59% des gesamten C auf die U-Fraktion, während in dem sandigen Boden (~54% S) in Steinkreuz etwa 90% des C im Ah-Horizont in der S-Fraktion enthalten waren. Die Maxima der Korngrößen und C-Verteilung fallen somit zusammen. Gleichwohl befindet sich der ältere C in beiden Profilen in der U+T-Fraktion (siehe Abb. 5.20 und Ausführungen unten). Der hohe Anteil an C in der S-Fraktion steht im Gegensatz zu den Ergebnissen früherer Studien (Rumpel et al. 2004, Jolivet et al. 2006, Quénéa et al. 2006b), welche auch in stark sandigen Oberböden unter sowohl landwirtschaftlicher als auch forstlicher Nutzung den Großteil des C in der Feinfraktion (U+T) fanden.

In den Studien von Jolivet et al. (2006) und Quénéa et al. (2006c) wurde die Disaggregation des Bodens – im Gegensatz zu dieser Arbeit – durch eine einmalige Ultraschallbehandlung mit 300 bzw. 500 J ml⁻¹ durchgeführt. Nach Amelung und Zech (1999) kommt es bei einer einmaligen starken Ultraschallbehandlung zu einer Zerkleinerung und somit Umverteilung der OBS aus der S-Fraktion, welche einen hohen Anteil an partikulären Pflanzenresten aufweist (Guggenberger et al. 1995). Ein hoher Anteil an partikulären Pflanzenresten findet sich auch in den hier untersuchten S-Fractionen, wie es die lichtmikroskopische Aufnahme der gS+mS-Fraktion des Ah-Horizontes in Steinkreuz beispielhaft belegt (Abb. 5.19a). Im Unterschied zu den Arbeiten von Jolivet et al. (2006) und Quénéa et al. (2006c) entfernten Rumpel et al. (2004) vor der Fraktionierung die sichtbare OBS aus dem Boden, was ebenfalls zu einer haupt-

sächlichen Entfernung der OBS aus der S-Fraktion führt. Die Unterschiede in dem C-Anteil der S-Fraktion zwischen dieser Arbeit und den früheren Studien sind daher methodisch bedingt.

Tab. 5.8: Anteil des C in den Partikelgrößenfraktionen und im Spülwasser am C-Gesamtgehalt (a) sowie die Korngrößenzusammensetzung (b) (pers. Mitteilung Karsten Kalbitz 2005, Universität Bayreuth; Heiner Flessa 2006, Universität Göttingen) für den Ober- und Unterboden der Forststandorte in Rothalmünster und Steinkreuz

a

Standort / Horizont	Anteil am Gesamt-C [%]				Spülwasser	C-Gesamtgehalt [%]
	gS+mS	fS	U	T		
Steinkreuz, Ah (0,2-2,5 cm)	62,04	27,88	3,40	6,64	0,04	6,22
Rothalmünster, Ah (0-2 cm)	26,24	10,06	59,36	4,34	*	6,53
Steinkreuz, Sw-Bv (26-39 cm)	24,74	12,60	33,59	29,07	0,00	0,63
Rothalmünster, Sdw (30-40 cm)	31,31	2,47	61,92	3,76	0,54	0,29

* Probe während Aufbereitung verloren

b

Standort / Horizont	Anteil [Gew-%]			
	gS+mS	fS	U	T
Steinkreuz, Ah (0,2-2,5 cm)	17,4	29,8	38,8	14,0
Rothalmünster, Ah (0-2 cm)	8,0	2,9	72,3	16,8
Steinkreuz, Sw-Bv (26-39 cm)	16,2	35,4	38,4	10,0
Rothalmünster, Sdw (30-40 cm)	6,3	2,9	76,8	14,0

Der Anteil der gS+mS-Fraktion am C-Gesamtgehalt ist am Standort Steinkreuz im Ah-Horizont etwa 2,5-fach höher als im Sw-Bv-Horizont, während in Rothalmünster der Oberboden im Vergleich zu dem Unterboden nur geringe Veränderungen in der C-Verteilung aufweist. Der Rückgang im C-Anteil in Steinkreuz ist dabei auf einen höheren Anteil an partikulärer OBS im Ah- gegenüber dem Sw-Bv-Horizont zurückzuführen, wie die Mikroskopaufnahmen der gS+mS-Fraktionen zeigen (Abb. 5.19). Dies deutet daraufhin, dass in dem Laubwald in Stein-

kreuz mehr partikuläre OBS aus der organischen Auflage in den Ah-Horizont verlagert wurde als im Nadelwald in Rotthalmünster.

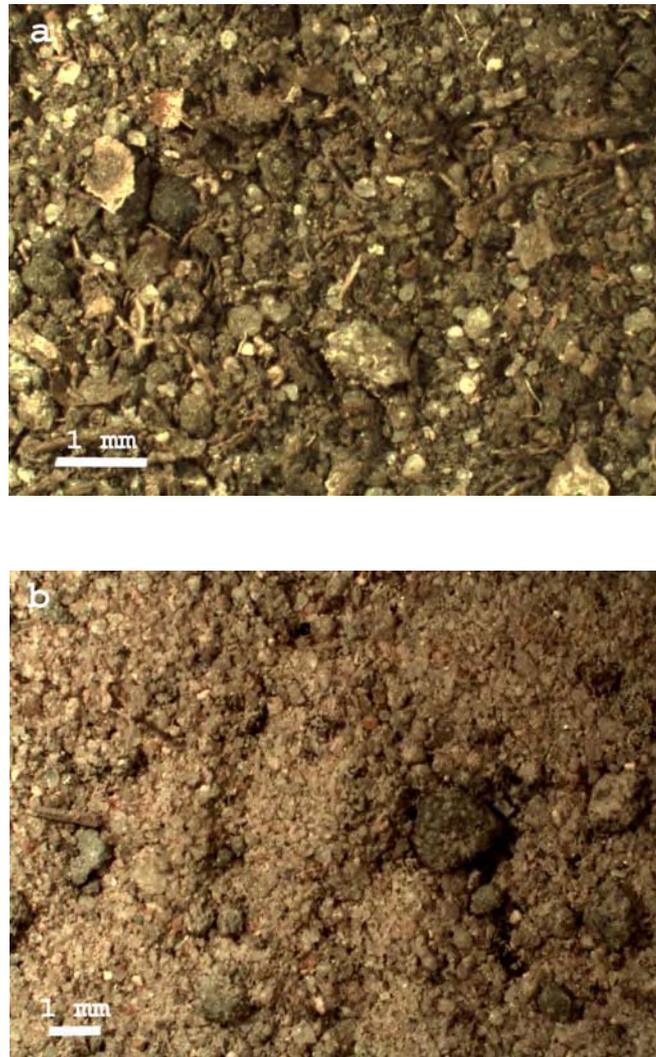


Abb. 5.19: Lichtmikroskopische Aufnahme der gS+mS-Fraktion des Ah- (a) und des Sw-Bv-Horizontes (b) am Standort Steinkreuz

¹⁴C-Gehalt der Partikelgrößenfraktionen

Alle Partikelgrößenfraktionen der Oberböden (Abb. 5.20a, siehe auch Anhang Tab. 15) weisen einen deutlich höheren ¹⁴C-Gehalt auf als die Atmosphäre zur Zeit der Beprobung, während die des Unterbodens (Abb. 5.20b, siehe auch Anhang Tab. 15) deutlich geringere ¹⁴C-Gehalte als die Atmosphäre besitzen. Dies zeigt, die Partikelgrößen weisen ähnlich wie der Gesamtboden einen mit zunehmender Tiefe abnehmenden ¹⁴C-Gehalt auf (vgl. Kapitel 5.3.1). Der nach dem C-Anteil der Fraktionen gewichtete ¹⁴C-Mittelwert weicht im Ah-Horizont in Steinkreuz (115,71pMC) und im Sdw-Horizont (85,24 pMC) in Rotthalmünster stark von dem an einer Vergleichsprobe bestimmten ¹⁴C-Gehalt des Gesamtbodens ab (112,17 bzw. 89,43 pMC,

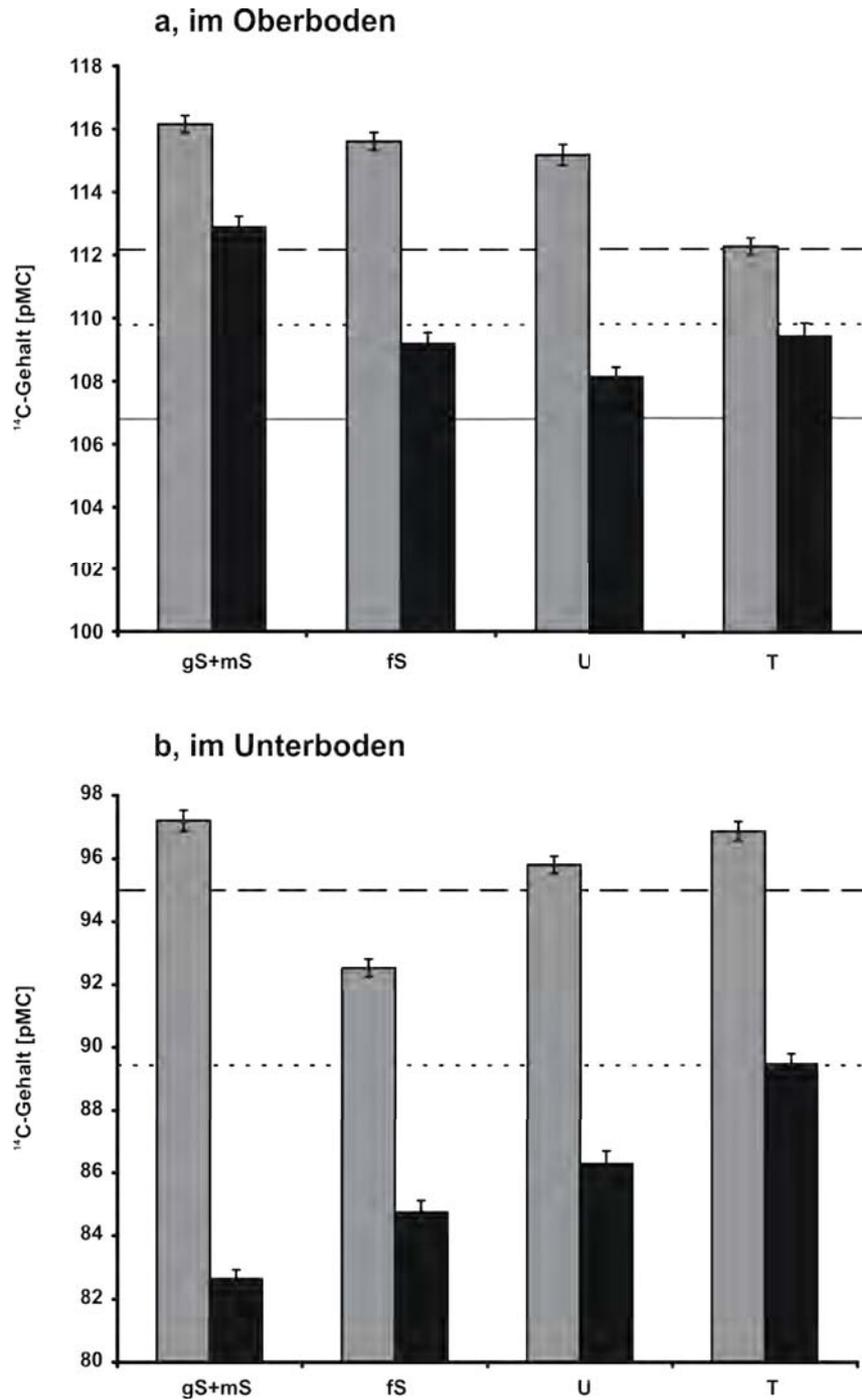


Abb. 5.20: ^{14}C -Gehalte der Partikelgrößenfraktionen des Ah- (a) und Sw-Bv- bzw. Sdw-Horizontes (b) in Rotthalmünster (schwarze Säulen) und Steinkreuz (graue Säulen). Einzelwerte siehe auch Anhang Tab. 15. Die graue Linie gibt den atmosphärischen ^{14}C -Gehalt im Sommer 2004 (pers. Mitteilung Ingeborg Levin 2006, Universität Heidelberg), die fein gestrichelte Linie den ^{14}C -Gehalt des Gesamtbodens in Rotthalmünster und die dick gestrichelte Linie den ^{14}C -Gehalt des Gesamtbodens in Steinkreuz wieder.

Anhang Tab. 7 und 18). Für den Sw-Bv-Horizont in Steinkreuz (Mittelwert 96,05 pMC vs. Gesamtboden 95,00 pMC, Anhang Tab. 18) und den Ah-Horizont in Rotthalmünster (Mittelwert 109,54 pMC vs. Gesamtboden 109,79 pMC, Anhang Tab. 7) ergeben sich dagegen nur geringe

Abweichungen. Der ^{14}C -Gehalt des Spülwassers des Ah-Horizontes in Steinkreuz ($115,03 \pm 0,37$ pMC, Anhang Tab. 15) bzw. des Sdw-Horizontes in Rotthalmünster ($84,58 \pm 0,82$ pMC, Anhang Tab. 15) korrespondiert zudem gut mit dem jeweiligen Mittelwert der Partikelgrößenfraktionen. Dies zeigt, durch die Fraktionierung ist es nicht zu erheblichen Veränderungen der OBS oder zu unsystematischen Verlusten der OBS gekommen. Die bestehenden Unterschiede sind vielmehr als Ausdruck der kleinräumlichen Heterogenität anzusehen (vgl. Kapitel 5.1), die bei der Verwendung von größeren Probenmengen – wie bei der Partikelgrößenfraktionierung in diesem Fall – zu einer Mittelung führen.

Hohe, über dem rezenten ^{14}C -Gehalt der Atmosphäre liegende Werte weisen im Allgemeinen auf eine längere mittlere Verweilzeit der OBS hin, dies aufgrund des seit Ende des Jahres 1963 stark zurückgehenden ^{14}C -Gehalts der Atmosphäre (vgl. Kapitel 3.3.1). Demnach müssten die gS+mS-Fractionen beider Ah-Horizonte einen hohen Anteil an C aus der Zeit hoher atmosphärischer ^{14}C -Konzentrationen beinhalten und damit eine höhere mittlere Verweilzeit aufweisen. An beiden Standorten sind jedoch organische Auflagenhorizonte ausgebildet, welche einerseits eine klare Altersabfolge aufgrund der kontinuierlichen Streuablagerung und der morphologischen Merkmale besitzen, andererseits höhere ^{14}C -Gehalte als der jeweilige Ah-Horizont aufweisen (vgl. Kapitel 5.2.1.4). Die vertikale Abfolge der ^{14}C -Werte vom L- zum Ah-Horizont spiegelt somit den atmosphärischen ^{14}C -Bombenpeak wider (vgl. Kapitel 3.3.1). Die Ah-Horizonte an beiden Standorten beinhalten dementsprechend auch prä-Bomben- ^{14}C (vgl. Kapitel 5.2.1.4). Die geringeren ^{14}C -Gehalte der U-Fraktion in Rotthalmünster bzw. der T-Fraktion in Steinkreuz weisen dementsprechend auf einen höheren Anteil an prä-Bomben- ^{14}C und damit älteren C in diesen Fraktionen hin. Dies steht in guter Übereinstimmung mit früheren Studien, welche im Oberboden den älteren C in der Feinfraktion (U+T) fanden (z. B. Scharpenseel et al. 1986, Balesdent et al. 1987).

Im Gegensatz zum Oberboden weisen in den Unterbodenproben die gS+mS-Fraktion in Rotthalmünster bzw. die fS-Fraktion in Steinkreuz die niedrigsten ^{14}C -Gehalte auf und deuten damit auf eine Stabilisierung der OBS in diesen Fraktionen hin. Dies steht in klarer Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Trumbore und Zheng (1996), die in tonarmen Unterböden die niedrigsten ^{14}C -Gehalte in der Sandfraktion fanden. In den hier untersuchten tonarmen Böden befindet sich somit im Ober- bzw. Unterboden der jeweils älteste C in einer anderen Partikelgrößenfraktion, obwohl nur geringe Texturunterschiede zwischen Ober- und Unterboden bestehen. So nimmt der Anteil im Unterboden von Ton in Steinkreuz um 4% gegenüber dem Oberboden ab, während der des Sands um 4% zunimmt. In Rotthalmünster

nimmt der Anteil von Ton sowie Sand um etwa 3% bzw. 2% im Unterboden ab und der Anteil von Schluff nimmt um etwa 5% zu (Tab. 5.8b). Die Bedeutung der Partikelgröße und damit der spezifischen Oberfläche für die C-Stabilisierung an Mineralphasen (Eusterhues et al. 2005b) wird somit in Frage gestellt.

Alle Partikelgrößenfraktionen im Sw-Bv-Horizont in Steinkreuz weisen erheblich höhere ^{14}C -Gehalte auf als die entsprechenden Fraktionen im Sdw-Horizont in Rotthalmünster. Zusammen mit dem 2-fach höheren C-Gehalt des Gesamtbodens im Sw-Bv-Horizont in Steinkreuz gegenüber dem Sdw-Horizont in Rotthalmünster (Tab. 5.8a) deutet dies daraufhin, unter dem Laubwald in Steinkreuz ist mehr Bomben- ^{14}C in den Unterboden eingedrungen als unter dem Nadelwald in Rotthalmünster (vgl. Kapitel 5.3.1). Diese Interpretation wird gestützt durch die Ergebnisse von Schöning und Kögel-Knabner (2006), welche auch im Unterboden von Buchenwäldern ^{14}C -Werte der gS+mS-Fraktion > 100 pMC fanden. Darüber hinaus unterscheidet sich der ^{14}C -Gehalt der gS+mS-Fraktion im Unterboden in Steinkreuz nicht signifikant von dem der T-Fraktion ($\Delta^{14}\text{C} = 0,32$ pMC $< 0,90$ pMC = 2σ , Anhang Tab. 15). Zusammen mit dem geringen Anteil an partikulärer OBS in der gS+mS-Fraktion im Unterboden (vgl. Abb. 5.19b) weist dies daraufhin, dass der Eintrag von jungem C in Steinkreuz überwiegend nicht durch Wurzelbiomasse, sondern durch Wurzelexsudate oder DOC erfolgte. Ein hoher Eintrag von Wurzelexsudaten in den Unterboden in Steinkreuz wurde gleichfalls von Rumpel und Dignac (2006) anhand der Verteilung von mikrobiellen und wurzelbürtigen Monosacchariden aufgezeigt.

Gehalt an pedogenen Oxiden in den Partikelgrößenfraktionen

Die Gehalte an Fe_d sind in allen Partikelgrößenfraktionen deutlich höher als die an Al_d (Tab. 5.9). Dabei ist das Verteilungsmuster von Fe_d und Al_d auf die verschiedenen Partikelgrößenfraktionen je Horizont sehr ähnlich, lediglich mit Ausnahme des Sdw-Horizontes in Rotthalmünster. Es wird daher angenommen, dass sich der Gehalt an Al_d in der T-Fraktion analog zu dem Fe_d -Gehalt der T-Fraktion verhält. Darüber hinaus sind die Gehalte an Fe_d und Al_d in Steinkreuz in allen Fraktionen sowohl des Ober- als auch des Unterbodens deutlich niedriger als in Rotthalmünster, wahrscheinlich aufgrund der unterschiedlichen Gehalte der Ausgangsgesteine (Löss vs. Sandstein, vgl. Kapitel 4) und einer stärkeren chemischen Verwitterung am Standort Rotthalmünster verursacht durch die niedrigeren pH-Werte (vgl. Kapitel 5.2.1.4 und 5.3.1).

In Rotthalmünster weist sowohl im Ober- als auch im Unterboden die gS+mS-Fraktion den maximalen Gehalt an Fe_d auf, während in Steinkreuz jeweils die T-Fraktion den höchsten Gehalt

Tab. 5.9: Konzentrationen von dithionitlöslichem Fe (Fe_d) und Al (Al_d) je Partikelgrößenfraktion für die Ober- und Unterbodenproben der Forststandorte Rotthalmünster und Steinkreuz

Standort / Horizont		[g kg ⁻¹]			
		gS+mS	fS	U	T
Steinkreuz, Ah (0,2-2,5 cm)	Fe_d	2,9	1,9	3,7	8,1
	Al_d	0,8	0,6	0,9	n.b.
Rotthalmünster, Ah (0-2 cm)	Fe_d	21,3	10,8	5,2	16,2
	Al_d	4,0	3,1	1,6	n.b.
Steinkreuz, Sw-Bv (26-39 cm)	Fe_d	2,4	0,7	3,0	10,5
	Al_d	1,3	0,5	1,7	n.b.
Rotthalmünster, Sdw (30-40 cm)	Fe_d	36,5	10,7	5,8	28,5
	Al_d	3,7	1,4	2,0	n.b.

n.b.: nicht bestimmt aufgrund der T-Fällung mit $AlCl_3$

besitzt. Dies deutet aufgrund der geringen Größe der Al- und Fe-Oxide ($\ll 2 \mu m$, Scheffer/Schachtschabel 1998) daraufhin, dass in Rotthalmünster im Gegensatz zu Steinkreuz die Oxide vermehrt in Form von Belägen auf größeren Mineralkörnern oder im hydromorphen Unterboden als Konkretion vorkommen.

Im Ah-Horizont in Steinkreuz weist die T-Fraktion sowohl den höchsten Gehalt an Fe_d als auch den geringsten Anteil an Bomben-¹⁴C auf, während in Rotthalmünster der höchste Gehalt an älterem C in der U-Fraktion mit den geringsten Gehalten an Fe_d und Al_d einhergeht. Im Gegensatz dazu weist im Sdw-Horizont in Rotthalmünster die gS+mS-Fraktion den niedrigsten ¹⁴C-Gehalt als auch den höchsten Gehalt an Fe_d und Al_d auf, während im Sw-Bv-Horizont in Steinkreuz der niedrigste ¹⁴C-Gehalt in der fS-Fraktion mit den geringsten Gehalten an Fe_d und Al_d einhergeht. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch beim Vergleich der Konzentrationen an C (Tab. 5.8) und pedogenen Oxiden (Tab. 5.9): der höchste Anteil an C geht nicht mit dem höchsten Gehalt an Fe_d bzw. Al_d einher, selbst nicht in den kaum durch partikuläre OBS beeinflussten Unterbodenproben. Allerdings legen die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion für den Maisstandort in Rotthalmünster und den Forststandort in Waldstein (Kapitel 5.3.2) den Schluss nahe,

dass auch in diesem Fall ein großer Teil der mineral-assoziierten OBS in Form von polyvalenten Kationenbrücken und damit nicht an pedogene Oxide mit der vorherrschenden Bindungsform „Ligandenaustausch“ (vgl. Mikutta et al. 2007) gebunden ist. Somit wäre eine infolge der Bindung an pedogene Oxide mögliche stabilisierende Wirkung durch die über polyvalente Kationen gebundene, aber nicht stabilisierte OBS (vgl. Kapitel 5.3.2) überdeckt.

5.4.3 C-Dynamik von wasserstabilen Aggregaten

Der Einbau von OBS in Bodenaggregate wird als ein weiterer wichtiger Prozess angesehen, welcher den mikrobiellen oder oxidativen Abbau der OBS einschränkt (Six et al. 1998). Dabei ist die mechanische Aggregatstabilität abhängig von der Textur des Bodens (De Gryze et al. 2005) und der Größe der Aggregate (Gale et al. 2000, Helfrich 2006). So werden z. B. Makroaggregate ($> 250 \mu\text{m}$) durch das Pflügen größtenteils aufgebrochen (Römken et al. 1999, Rethemeyer 2004, Liao et al. 2006). Dies kann auf einen unterschiedlichen Entstehungsprozess von Makro- und Mikroaggregaten zurückgeführt werden: Bei der Makroaggregatbildung werden Bodenpartikel um einen Kern aus Hyphen von Mykorrhizen oder aus Feinwurzeln herum angelagert und somit miteinander verbunden (vgl. Gale et al. 2000, De Gryze et al. 2005), während bei der Mikroaggregatbildung einzelne Tonpartikel über die an ihre Mineraloberfläche gebundene OBS („organische Beläge“) miteinander verkleben und dabei partikuläre OBS in Poren einschließen (vgl. Chenu und Plante 2006, Lehmann et al. 2007).

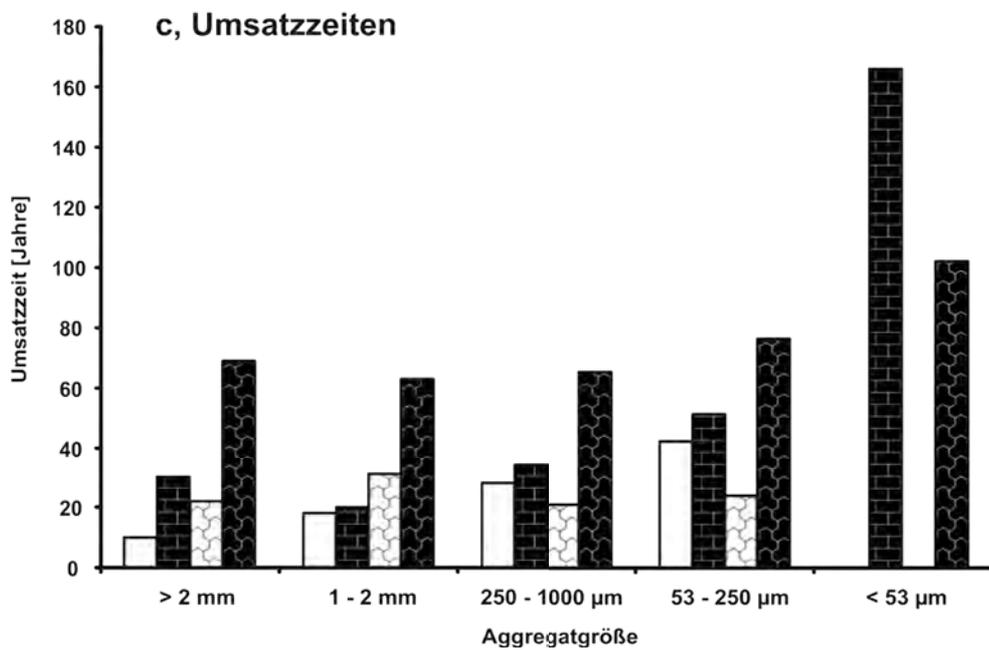
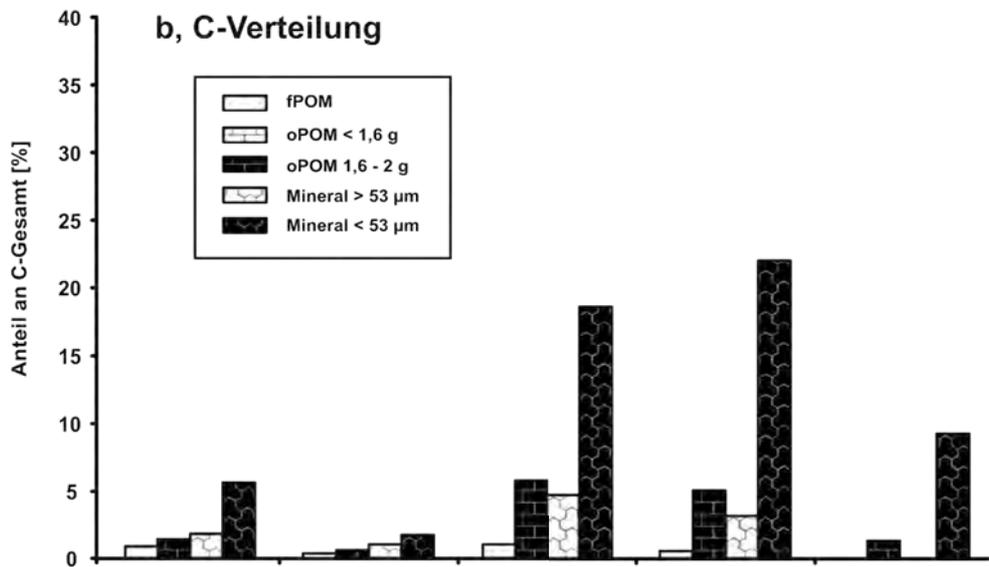
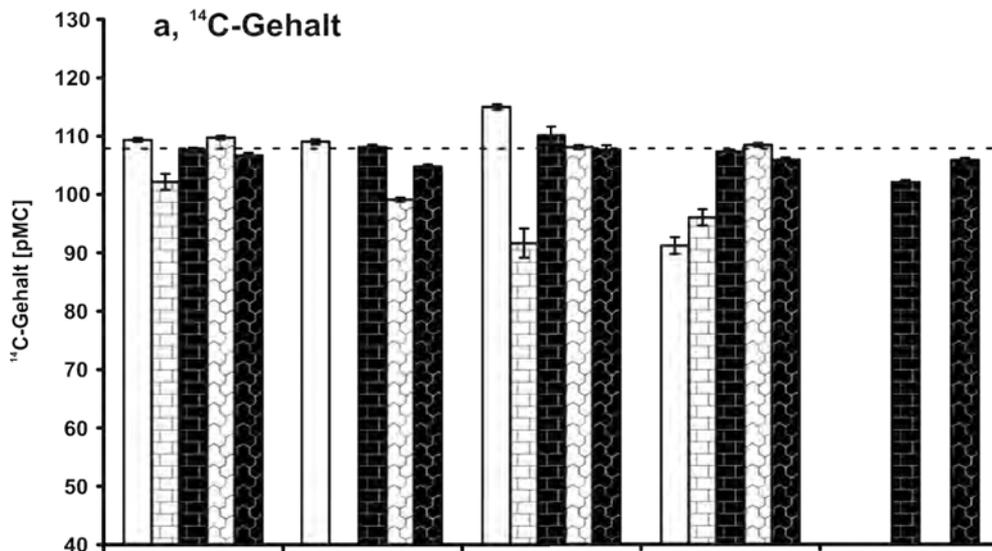
In zahlreichen Studien wurde die Dichtefraktionierung des Gesamtbodens angewendet, um die freie partikuläre, die in Aggregaten eingeschlossene und die mineralgebundene OBS voneinander zu trennen (z. B. Rethemeyer 2004, John et al. 2005, Sollins et al. 2006). Diese Methode berücksichtigt aber nicht die unterschiedliche Stabilität der einzelnen Aggregatgrößen und damit ebenso wenig das unterschiedliche Stabilisierungspotenzial der OBS in diesen. Ferner wurde die Separierung von Aggregaten in vielen Studien durchgeführt, um die Stabilisierung von OBS durch unterschiedliche Aggregatgrößen zu untersuchen (z. B. Römken et al. 1999, Rethemeyer 2004, John et al. 2005, Bongiovani und Lobartini 2006). Die meisten Studien beziehen sich dabei auf wasserstabile Aggregate, da die Durchfeuchtung als hauptsächliche Ursache für das Aufbrechen von Aggregaten angesehen wird (Lynch und Bragg 1985). Die Analyse von wasserstabilen Aggregaten als ganze Einheit erlaubt aber keinen Rückschluss auf den Stabilisierungsmechanismus; die OBS könnte durch den Einschluss in die Aggregate oder durch die Bindung an Mineraloberflächen von Mineralen innerhalb der Aggregate vor dem mikrobiellen Abbau geschützt sein. Durch die Nutzung von Dichtefraktionen von unter-

schiedlich großen wasserstabilen Aggregaten können sowohl Unterschiede zwischen den einzelnen Aggregatgrößenklassen als auch zwischen den einzelnen Stabilisierungsmechanismen (Einschluss vs. Mineralbindung der OBS) aufgezeigt werden. Diese kombinierte Methode wurden aber nach eigener Recherche bisher nur in wenigen Studien durchgeführt (vgl. Derrien et al. 2006, Liao et al. 2006, Yamashita et al. 2006).

Um die Stabilität der OBS innerhalb und außerhalb der Aggregate in landwirtschaftlichen Böden zu untersuchen, wurden mehrere Dichte- und Größenfraktionen von unterschiedlich großen wasserstabilen Aggregaten aus den Proben des Ap-M-Horizontes der Mais- und Weizenfläche in Rotthalmünster (Beprobung 2002) separiert und hinsichtlich ihrer ^{14}C -Gehalte untersucht.

Die ^{14}C -Konzentrationen der Dichte- und Größenfraktionen liegen zwischen 91 und 115 pMC für die Maisfläche (Abb. 5.21a, Anhang Tab. 6) bzw. zwischen 81 und 121 pMC für die Weizenfläche (Abb. 5.22a, Anhang Tab. 6). Dabei weisen die meisten Fraktionen einen nicht signifikant unterschiedlichen ^{14}C -Wert im Vergleich zu dem der Atmosphäre zum Zeitpunkt der Probenahme auf, unabhängig von der Größe der Aggregate. Dies zeigt Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Rethemeyer (2004) für die Ackerflächen in Rotthalmünster, wonach sich der ^{14}C -Gehalt des insgesamt in einer Aggregatklasse enthaltenen C zwischen den einzelnen Aggregatgrößenklassen kaum unterscheidet. Daneben sind einige POM- als auch Mineralfraktionen gegenüber der rezenten Atmosphäre im ^{14}C -Gehalt um einige pMC abgereichert und deuten somit auf einen Eintrag von prä-Bomben- ^{14}C in diesen Fraktionen hin. In der Aggregatgrößenklasse 250-1000 μm weist die fPOM-Fraktion der Maisfläche bzw. die Mineral $_{<53}$ -Fraktion der Weizenfläche einen hohen Eintrag von Bomben- ^{14}C auf, mit ^{14}C -Werten von $115,01 \pm 0,47$ pMC für die fPOM- bzw. von $121,39 \pm 0,29$ pMC für die Mineral $_{<53}$ -Fraktion (vgl. Anhang Tab. 6). Diese hohen Konzentrationen können nur durch organischen C erklärt werden, welcher aus einer Zeit mit deutlich höheren atmosphärischen ^{14}C -Gehalten stammen.

Abb. 5.21 (nächste Seite): ^{14}C -Gehalte (a, siehe auch Anhang Tab. 6), Anteile am C-Gesamtgehalt (b) sowie berechnete Umsatzzeiten (auf Basis von $\delta^{13}\text{C}$ -Werten) (c) verschiedener Dichte- und Größenfraktionen von wasserstabilen Aggregaten des Ap-M-Horizontes der Maisfläche in Rotthalmünster (Beprobung 2002, C-Anteile und Umsatzzeiten aus Yamashita et al. 2006). Die oPOM $_{<1,6}$ -Fraktion wurde aufgrund ihrer sehr geringen Menge nicht von Yamashita et al. (2006) ausgewertet. Die gestrichelte Linie gibt den atmosphärischen ^{14}C -Gehalt im Sommer 2002 wieder (Levin und Kromer 2005).



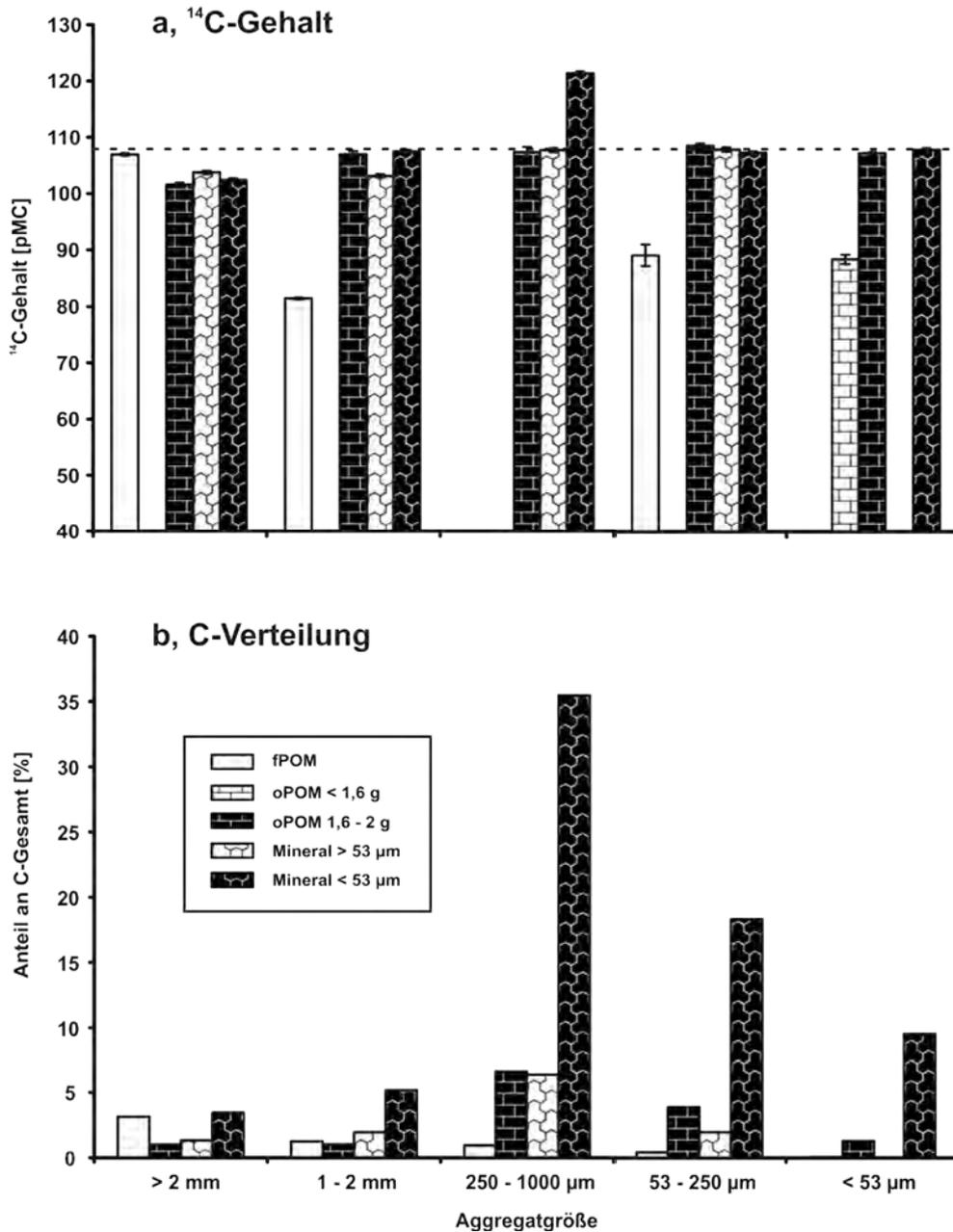


Abb. 5.22: ^{14}C -Gehalte (a, siehe auch Anhang Tab. 6) und Anteile am C-Gesamtgehalt (b) verschiedener Dichte- und Größenfraktionen von wasserstabilen Aggregaten des Ap-M-Horizontes der Weizenfläche in Rotthalmünster (Beprobung 2002, C-Anteile aus Yamashita et al. 2006). Für die fPOM-Fraktion der Aggregatklasse 250-1000 μm konnte aufgrund des geringen C-Gehalts der ^{14}C -Gehalt nicht bestimmt werden. Die oPOM_{<1,6}-Fraktion wurde aufgrund ihrer sehr geringen Menge nicht von Yamashita et al. (2006) ausgewertet. Die gestrichelte Linie gibt den atmosphärischen ^{14}C -Gehalt im Sommer 2002 wieder (Levin und Kromer 2005).

Die Mais- bzw. Weizenfläche wurde vor 1979 bzw. vor 1969 als Grünland genutzt, also in einer Zeit sehr hoher atmosphärischer ^{14}C -Gehalte (vgl. Kapitel 3.3.1). Römken et al. (1999) konnten anhand von $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen auf einem mit Mais bestellten ehemaligen Grünland zeigen, dass ein erheblicher Teil der unter der Grünlandnutzung in Makroaggregaten stabilisierten OBS sich

trotz der zunehmenden Zerstörung der Makroaggregate durch das Pflügen noch nach 27 Jahren im Oberboden nachweisen lässt. Demnach ist der hohe ^{14}C -Wert der hier untersuchten fPOM- bzw. Mineral_{<53}-Fraktion wahrscheinlich auf einen Anteil von OBS aus der Zeit der Grünlandnutzung zurückzuführen.

^{14}C -Werte deutlich < 100 pMC und damit ein Hinweis auf eine längerfristige Stabilisierung der OBS wurden sowohl auf der Mais- als auch auf der Weizenfläche nur für einige oPOM_{<1,6}-Fraktionen und überraschenderweise für einige als jung geltende fPOM-Fraktionen (Golchin et al. 1994a) nachgewiesen. Allerdings beinhalten beide POM-Fraktionen auch eine signifikante Beimischung mineralischer Komponenten, wie die C-Gehalte der Fraktionen im Bereich von 16 bis 37% zeigen (vgl. Yamashita et al. 2006). Die mineralische Beimischung wirkt sich aber nur geringfügig auf den ^{14}C -Gehalt der Fraktionen aus, da der Anteil der mineralischen Komponente am gesamten C-Gehalt der Fraktionen gering ist – aufgrund eines C-Gehalts von maximal 3% für die isolierten Mineralfraktionen. Die fPOM- und oPOM_{<1,6}-Fraktion stellen ferner nur einen sehr geringen Anteil des gesamten C-Gehalts dar (Abb. 5.21b und Abb. 5.22b). Im Gegensatz dazu weisen die Mineral_{<53}-Fraktionen, welche den größten Anteil des gesamten C beinhalten, alle einen ^{14}C -Gehalt > 100 pMC auf. Demnach ist in den hier untersuchten Ap-M-Horizonten kaum langfristig stabilisierter C enthalten, unabhängig von der Art der mechanischen Bodenbearbeitung (Pflügen oder Grubbern).

Die geringen ^{14}C -Konzentrationen einiger oPOM_{<1,6}- und fPOM-Fraktionen könnten durch das Vorkommen von Holzkohle – die ein hohes ^{14}C -Alter aufweisen können (vgl. z. B. Sandborn et al. 2006) – in diesen Fraktionen bedingt sein, wie auch Rasmussen et al. (2005) in ihrer ^{14}C -Untersuchung der in Aggregaten eingeschlossenen POM-Fraktion von zwei kalifornischen Waldböden vermuteten. Diese Annahme wird gestützt durch die Ergebnisse von Brodowski et al. (2006), wonach in den hier untersuchten Böden die Aggregatgrößenklassen 53-250 μm und 250-1000 μm stark mit *black carbon* – wozu auch Holzkohle zählt – angereichert sind. Daneben beschrieben auch Derrien et al. (2006) für einen Boden unter Maisanbau in Versailles eine starke Anreicherung von Holzkohle in den Aggregatgrößenklassen 50-200 μm und 200-1000 μm . Allerdings ist Holzkohle *per se* nicht resistent gegenüber mikrobiellem Abbau, wie es Inkubationsexperimente von Hamer et al. (2004) zeigten. Somit findet durch den Einschluss von Holzkohle in Aggregate < 1000 μm mutmaßlich eine langfristige Stabilisierung dieser statt.

Brodowski et al. (2006) vermuteten darüber hinaus eine forcierte Bildung von Aggregaten < 250 μm durch *black carbon*. Des Weiteren kommt es durch die Pflugtätigkeit im Ackerbau zu

einem Aufbrechen der Makroaggregate (vgl. Römken et al. 1999, Rethemeyer 2004, Liao et al. 2006) und damit zu der Freisetzung sowie dem mutmaßlichen Abbau der eingeschlossenen Holzkohle. So konnten Quénéa et al. (2006c) für einen französischen Waldboden zeigen, dass es durch die Urbarmachung zu einem Rückgang des *black carbon*-Gehalts um 60% innerhalb von 22 Jahren kommt. Bei der mutmaßlichen Holzkohle in den fPOM-Fractionen könnte es sich demnach auch um den durch die Urbarmachung des ehemaligen Grünlands (für die Maisfläche im Jahr 1979 bzw. für die Weizenfläche im Jahr 1969) freigesetzten, aber noch nicht abgebauten Anteil der ehemals in Aggregaten geschützten Holzkohle handeln.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der ^{14}C -Analyse des Maisstandortes weisen die von Yamashita et al. (2006) auf Basis von $\delta^{13}\text{C}$ -Werten berechneten Umsatzzeiten für die Mineral $_{<53}$ -Fraktionen und die oPOM $_{1,6-2}$ -Fraktion in der Aggregatklasse $< 53 \mu\text{m}$ die höchsten Werte und damit den höchsten Anteil an älterem C aus (Abb. 5.21c). Dies lässt sich einerseits damit erklären, dass die oPOM $_{<1,6}$ -Fraktionen in der Studie von Yamashita et al. (2006) von der ^{13}C -Analyse ausgeschlossen wurden, was aufgrund der geringen Menge dieser Fraktionen geschah. Andererseits weisen die Mineral $_{<53}$ -Fraktionen in den Aggregatgrößenklassen 53-250 μm und $< 53 \mu\text{m}$ bei gleichem ^{14}C -Gehalt (2- σ -Kriterium) deutliche Unterschiede in den Umsatzzeiten auf (76 vs. 102 Jahren). Des Weiteren weist die oPOM $_{1,6-2}$ -Fraktion in der Aggregatklasse $< 53 \mu\text{m}$ die insgesamt höchste Umsatzzeit (166 Jahre) bei einem ^{14}C -Gehalt $> 100 \text{ pMC}$ auf, während für die fPOM-Fraktion in der Aggregatgrößenklasse 53-250 μm mit einer ^{14}C -Konzentration deutlich unter 100 pMC (= prä-Bomben- ^{14}C) nur eine Umsatzzeit von 42 Jahren berechnet wurde. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass die der Methode der natürlichen ^{13}C -Markierung zugrunde liegende Annahme nicht erfüllt ist, wonach es beim Abbau von C_3 - als auch C_4 -Pflanzenmaterial zu einer ^{13}C -Fraktionierung in gleichem Maße kommt (vgl. Balesdent und Mariotti 1996). So kommt es beim Abbau von Maispflanzenresten (C_3 -Material) zu einer Abreicherung von ^{13}C im verbleibenden Rückstand, welche nicht auf die mikrobielle Fraktionierung, die zu einer Anreicherung von ^{13}C im Rückstand führen müsste, sondern auf den bevorzugten Abbau einzelner Komponenten – mit jeweils unterschiedlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten – zurückzuführen ist (vgl. Ehleringer et al. 2000, Lynch et al. 2006). Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Kohlenhydraten, welche bevorzugt mikrobiell abgebaut werden, unterscheidet sich jedoch zwischen C_3 - und C_4 -Pflanzen, wie es Teece und Fogel (2007) am Beispiel von Wachholder (*Juniperus virginiana*, C_3) und Schlickgras (*Spartina alterniflora*, C_4) zeigen konnten. $\delta^{13}\text{C}$ -Unterschiede zwischen Kohlenhydraten von Mais und Weizen sind dementsprechend gleichfalls anzunehmen. Somit ist sehr wahrscheinlich die Annahme, wonach es beim Abbau von C_3 - als auch C_4 -

Pflanzenmaterial zu einer ^{13}C -Fraktionierung in gleichem Maße kommt (vgl. Balesdent und Mariotti 1996), nicht gegeben und die darauf aufbauende Berechnung der Umsatzzeit sollte entsprechend angepasst werden. Darüber hinaus kommt es in Anwesenheit von Holzkohle zu einer Fehleinschätzung der Umsatzzeiten (Murage et al. 2007) infolge der ^{13}C -Abreicherung bei der Verkohlung (Hall et al. 2008). Dies könnte aufgrund der beschriebenen Gehalte an *black carbon* in den hier untersuchten Böden (vgl. Brodowski et al. 2006) gleichfalls die Unstimmigkeiten zwischen den berechneten Umsatzzeiten und den ^{14}C -Gehalten erklären.

5.4.4 C-Stabilisierung in Fe-Mn-Konkretionen

Fe-Mn-Konkretionen sind in vielen Bodentypen ausgebildet und gelten aufgrund thermodynamischer Überlegungen als sehr stabil (Schwertmann und Fitzpatrick 1992). Darüber hinaus konnten Gasparatos et al. (2006) zeigen, dass in pseudovergleyten Ackerböden in Griechenland Fe-Mn-Konkretionen die Hauptsenke für zugeführte Phosphate darstellen. Untersuchungen zur Stabilisierung von OBS durch den Einschluss in Fe-Mn-Konkretionen fehlen nach eigener Recherche bisher. Um das Potenzial der Fe-Mn-Konkretionen für die Stabilisierung der OBS zu untersuchen, wurden Konkretionen in dem Pseudogley-Kolluvisol des Ackerstandortes (Beprobung 2004 und 2005) und in dem Pseudogley des Forststandortes in Rotthalmünster (Beprobung 2004 und 2005) hinsichtlich ihrer ^{14}C - und C-Gehalte untersucht. Abb. 5.23 zeigt die ^{14}C - und C-Gehalte dieser Konkretionen für unterschiedliche Horizonte und nach der Größe sortiert.

Im Profil des Ackerstandortes finden sich im Gegensatz zu dem des Forststandortes sowohl in den oberen Horizonten (Ap-M, (Sw)-M) als auch im hydromorphen Unterboden Konkretionen. Dies könnte durch die Bildung von Konkretionen aufgrund eines zeitweise auftretenden Sauerstoffmangels im Oberboden des Ackerstandortes im Gegensatz zum Forststandort erklärt werden. Angesichts des intensiven Anbaus von Weizen bzw. Mais und einer geringen bzw. mittleren effektiven Lagerungsdichte im Ap-M- bzw. (Sw)-M-Horizont ($1,50$ bzw. $1,69 \text{ g cm}^{-3}$; pers. Mitteilung Heiner Flessa 2004, Universität Göttingen) erscheint jedoch eine mangelhafte Durchlüftung, insbesondere des Ap-M-Horizontes, unwahrscheinlich. Zudem handelt es sich bei dem Oberboden des Ackerstandortes um kolluviales Bodenmaterial, welches aufgrund des ^{14}C -Gehalts eines im (Sw)-M-Horizont gefundenen verkohlten Pflanzenrestes ($97,23 \pm 0,21$ pMC; 225 ± 20 BP, Anhang Tab. 14) wahrscheinlich Ende des 18. Jahrhunderts umgelagert wurde (siehe Kapitel 5.3.2). Die Konkretionen im Ap₂- und (Sw)-M-Horizont weisen aber einen niedrigeren ^{14}C -Gehalt ($94,64$ bzw. $72,2$ pMC) auf als der verkohlte Pflanzenrest. Sehr wahr-

scheinlich wurden die Konkretionen zu einem früheren Zeitpunkt an anderer Stelle gebildet und dann mit der übrigen Bodenmatrix umgelagert.

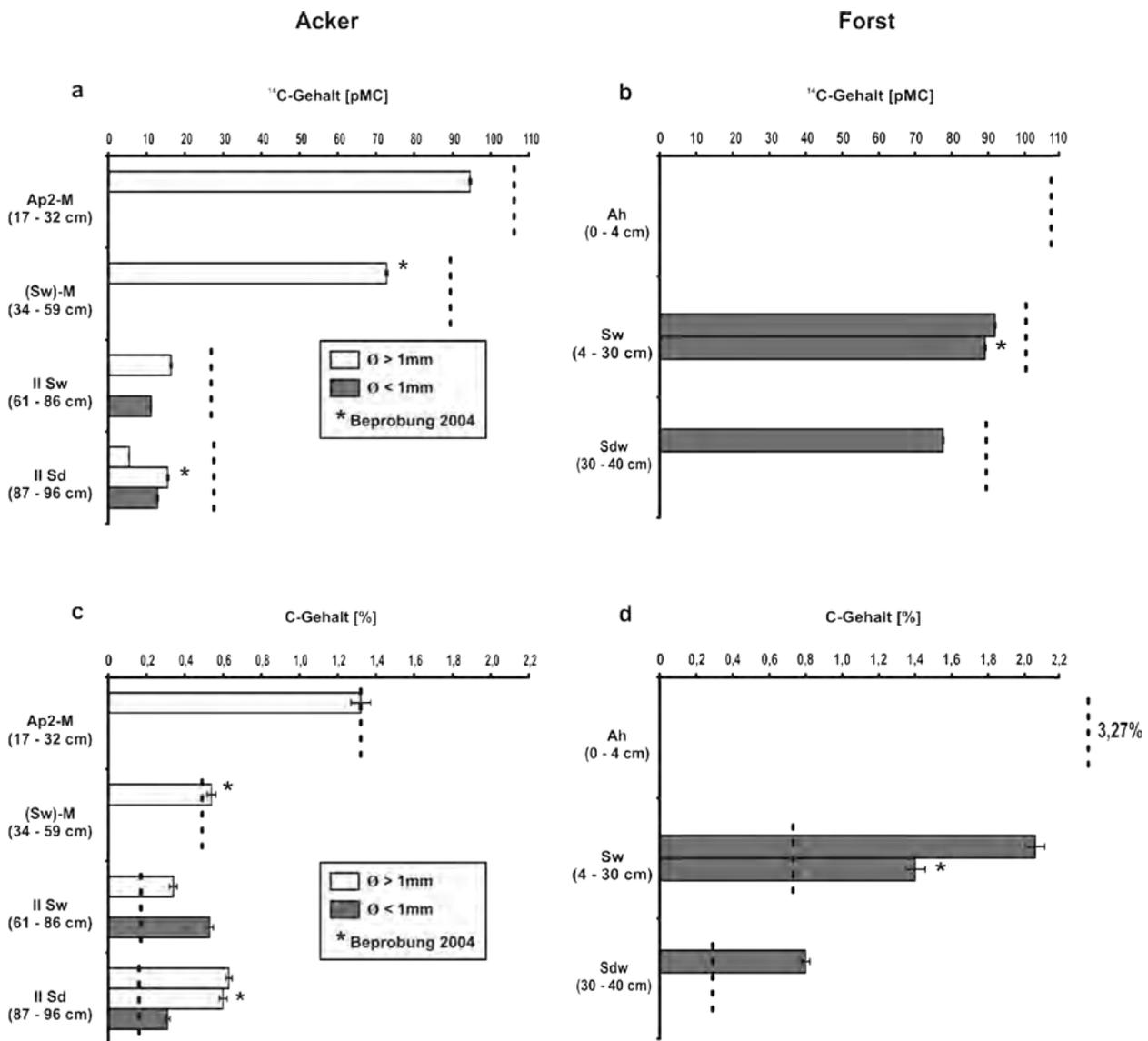


Abb. 5.23: ^{14}C - und C-Gehalt der Fe-Mn-Konkretionen aus unterschiedlichen Horizonten des Acker- (a+c) und des Forststandortes (b+d) in Rothalmünster. Die gestrichelte vertikale Linie gibt die jeweiligen ^{14}C - bzw. C-Gehalte des Gesamtbodens wieder. Die Werte in Klammern stehen für den jeweils beprobten Tiefenabschnitt. Einzelwerte siehe auch Anhang Tab. 8. Für weitere Informationen zur Profilsprache siehe Kapitel 4.

Die Konkretionen im IISw- und IISd-Horizont des Ackerstandortes weisen gegenüber den Konkretionen aus den entsprechenden Horizonten des Forststandortes (Sw bzw. Sdw) deutlich niedrigere ^{14}C -Gehalte auf. Dies weist daraufhin, dass am Ackerstandort im Gegensatz zum Forststandort keine jüngere OBS in die Konkretionen eingeschlossen ist und damit die Konkretionen des Ackerstandortes seit langer Zeit nicht weiter gewachsen sind. Der fehlende Zuwachs der Konkretionen könnte durch eine geringe Verlagerung von Fe und Al aus der

kolluvialen Deckschicht in den IISw- bzw. IISd-Horizont infolge eines Porensprungs zwischen beiden Schichten bedingt sein. Diese Annahme wird gestützt durch die Anreicherung von dithionitlöslichem Fe und Al in der Grenzschicht zwischen (Sw)-M- und IISw-Horizont (siehe Kapitel 5.3.2). Darüber hinaus konnte Miehlisch (1970) zeigen, dass es durch die Aufforstung mit Fichten – wie an dem hier untersuchten Forststandort – innerhalb von 120 Jahren zu einem deutlichen Massenzuwachs der Konkretionen in einem pseudovergleyten Lössboden kommen kann. Der Massenzuwachs ist dabei wahrscheinlich auf den höheren Gehalt an wasserextrahierten Al und Fe in Böden unter Fichte als unter Laubwald bzw. Acker zurückzuführen (vgl. Scheffer/Schachtschabel 1998). Die ^{14}C -Unterschiede zwischen den Konkretionen in den Unterböden des Acker- und Forststandortes sind demnach auf Unterschiede im Profilaufbau (Substratwechsel gegenüber einheitlichem Substrat) und in der Landnutzung (Acker gegenüber Forst) zurückzuführen.

Die sehr geringen ^{14}C -Gehalte der Konkretionen in den IISw- und IISd-Horizonten des Ackerstandortes (~ 14.500 bis 23.000 BP) deuten auf eine Bildung dieser Konkretionen im Weichsel-Spätglazial hin. Diese Annahme wird durch die in der Auftauschicht von Permafrostböden auftretenden starken jahreszeitlichen Veränderungen des Wassergehalts (vgl. Thome 1998) gestützt – ähnlich denen in einem rezenten Pseudogley, welche die Konkretionsbildung unter periglazialen Bedingungen und damit den Einschluss von organischen Resten der bei Sedimentation des weichselzeitlichen Lösses vorhandenen Pflanzendecke (vgl. Pésci und Richter 1996) plausibel erscheinen lässt.

Neben den im Vergleich zum Forststandort insgesamt sehr geringen ^{14}C -Gehalten der Konkretionen im Unterboden des Ackerstandortes weisen die Konkretionen des Ackerstandortes auch sehr unterschiedliche Durchmesser auf. Die unterschiedlich großen Konkretionen des Ackerstandortes zeigen innerhalb eines Horizontes deutliche Unterschiede sowohl im ^{14}C -Gehalt (bis zu 7 pMC) als auch im C-Gehalt (bis zu 0,3%). Ein Vergleich der Konkretionen in den IISw- und IISd-Horizonten lässt aber keinen Zusammenhang zwischen Durchmesser und ^{14}C - bzw. C-Gehalt erkennen. Die unterschiedlich großen Konkretionen sind zudem nicht konzentrisch aufgebaut (Abb. 5.24), zeigen aber einen repräsentativen Aufbau für die in pseudovergleyten Löss-Profilen vorkommenden Konkretionen (pers. Mitteilung Thomas Poetsch 2007, Universität Hamburg). Dies deutet daraufhin, dass der Durchmesser einer Konkretion nicht die Bildungsdauer widerspiegelt, sondern unterschiedliche Bildungsbedingungen im Zentimeterbereich, insbesondere kleinräumige Porenraum- und damit Bodenfeuchtedifferenzierungen (vgl. Schwertmann und Fanning 1976). Die ^{14}C -Unterschiede der

Konkretionen in den IISw- und IISd-Horizonten sind daher wahrscheinlich Ausdruck der im weichselzeitlichen Periglazial aufgetretenen solifluidalen oder einer holozänen fluviatilen Umlagerung und Durchmischung des Lösses (vgl. Kapitel 5.3.2).

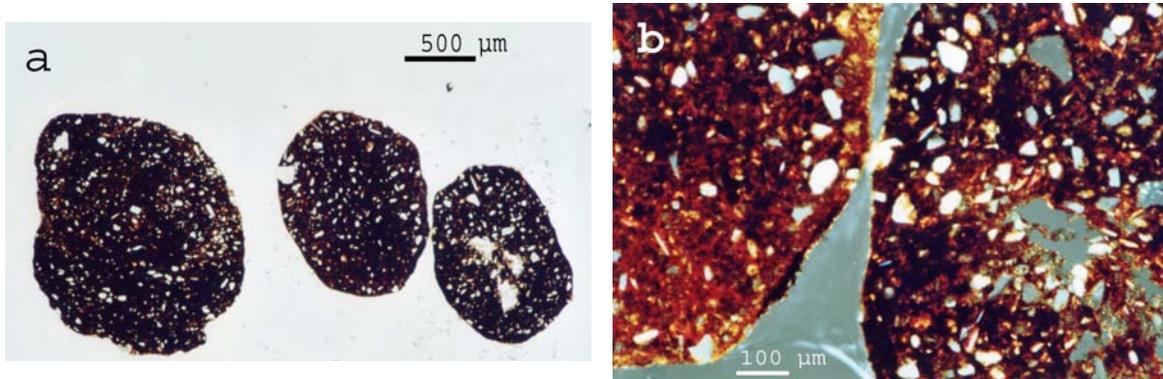


Abb. 5.24: Dünnschliff unterschiedlich großer Fe-Mn-Konkretionen im Hellfeld (a) und bei gekreuzten Polarisatoren (b) isoliert aus dem IISw-Horizont der Maisfläche in Roththalmünster (Aufnahmen: Thomas Poetsch, Universität Hamburg).

Alle Konkretionen in den hydromorphen Unterböden der beiden Standorte haben einen deutlich geringeren ^{14}C -Gehalt (zwischen 10 und 15 pMC) und einen 2- bis 3-fach höheren C-Gehalt als der dazugehörige Gesamtboden (Abb. 5.23, Anhang Tab. 8). Dies weist auf eine Anreicherung und Stabilisierung von C in den Konkretionen hin. Insbesondere die sehr niedrigen ^{14}C -Gehalte der Konkretionen im Unterboden der Ackerstandorte zeigen, dass C in den Konkretionen langfristig stabilisiert wird. Der Anteil der Konkretionen an dem Gesamtboden liegt bei etwa 0,8 Gew.-% in den IISw- und IISd-Horizonten des Ackerstandortes, wobei sehr kleine Konkretionen, welche nicht mit einer Präzisionspinzette greifbar waren, nicht erfasst wurden. Der Anteil der Konkretionen steht in guter Übereinstimmung mit den von Schwertmann und Fanning (1976) berichteten Anteilen für Unterbodenhorizonte bayerischer Lössböden. Unter der Annahme eines einheitlichen C-Gehalts der Konkretionen von 0,5% ergibt sich für den IISw- bzw. IISd-Horizont damit ein C-Vorrat in den Konkretionen von etwa 16 bzw. 9 g C m⁻², was einem Anteil von jeweils etwa 2,5% an dem gesamten C-Vorrat pro Horizont entspricht. Dies zeigt, dass in Unterböden ein geringer, aber nicht vernachlässigbarer Anteil von C langfristig durch Fe-Mn-Konkretionen stabilisiert wird.

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die organische Bodensubstanz (OBS) hat einen entscheidenden Einfluss auf alle Bodenfunktionen und spielt eine zentrale Rolle sowohl für die agrarwirtschaftliche Ertragsfähigkeit der Böden als auch im globalen C-Kreislauf. Böden können sowohl als Senke als auch als Quelle für atmosphärisches CO₂ dienen und damit das Klima nachhaltig beeinflussen. Ein genaues Verständnis der C-Dynamik in Böden ist daher äußerst wichtig.

In dieser Arbeit zur C-Dynamik in Böden wurden (a) die generelle Anwendbarkeit von ¹⁴C als Tracer im Hinblick auf die räumliche Heterogenität der Böden, (b) die C-Dynamik von Wald- und Ackerböden sowie deren bestimmende Faktoren, (c) die Eignung von Wasser-Extrakten als Surrogat für gelöste OBS *in situ* und (d) die Bedeutung einzelner möglicher Stabilisierungsmechanismen für die C-Speicherung erörtert. Nachfolgend werden die Schlussfolgerungen zu den einzelnen Fragestellungen sowie der sich daraus ergebende Forschungsbedarf aufgezeigt.

Generelle Eignung von punktuellen ¹⁴C-Messungen

In früheren Studien zur C-Dynamik wurden bisher nur punktuelle ¹⁴C-Messungen einzelner Bodenhorizonte durchgeführt, wenngleich Böden ein Kontinuum darstellen. Die Ergebnisse in dieser Arbeit zeigen gleichwohl, dass punktuelle Messungen generelle Aussagen zur C-Dynamik der Böden erlauben. Die horizontale ¹⁴C-Variabilität des Gesamtbodens ist gering im Vergleich zu der des C-Gehaltes sowie im Hinblick auf die bereits früher beschriebenen Unterschiede zwischen einzelnen Komponenten der OBS, wie dies für zwei Bodenprofile gezeigt werden konnte.

Einflussfaktoren auf die C-Dynamik

Die C-Dynamik von Böden wurde bisher hauptsächlich an Ackerböden untersucht. Dabei unterscheidet sich die C-Dynamik unter Forst deutlich von der unter Ackerbau infolge der unterschiedlichen Verlagerung und des mikrobiellen Abbaus der OBS, wie es ein Vergleich in dieser Arbeit zeigt. Die Streu im Forst wird, in Abhängigkeit von der Humusform, langsam abgebaut und Teile davon werden deutlich im Profil verlagert, wie es das Eindringen von Bomben-¹⁴C in mehrere hier untersuchte Unterböden zeigt. Die organische Auflage wirkt dabei wie ein zeitlicher Puffer für den C-Eintrag in den Mineralboden: Nur die bereits stärker abge-

baute organische Streu wird – gelöst oder partikulär – in den Mineralboden verlagert. Demgegenüber werden Pflanzenreste auf Ackerflächen innerhalb weniger Jahre abgebaut und kaum im Profil vertikal verlagert, da diese potenziell leicht abbaubar sind und durch den Ackerbau (Pflügen, Kalken etc.) die mikrobiellen Abbaubedingungen stark positiv beeinflusst werden. Die stärkere Verlagerung der organischen Substanz unter forstlicher Nutzung geht zudem tendenziell mit einem höheren C-Vorrat der mineralischen Horizonte einher und unterstreicht damit die Bedeutung der Waldböden als terrestrischer C-Speicher.

Außer der Landnutzung wirken sich auch Schichtwechsel im Profil auf die Verlagerung der OBS aus, wenn es infolge eines Porensprungs zu einem verminderten vertikalen Wassertransport kommt, wie es das Beispiel des Pseudogley-Kolluvisols unter Maisanbau zeigt.

Neben den Einflüssen auf die Verlagerung der OBS sollten mögliche anthropogene Beeinflussungen, wie die Einmischung von Substraten sowie der atmosphärische Eintrag von fossilem C, bei der Betrachtung der C-Dynamik zusätzlich miteinbezogen werden, da sich diese direkt auf den ^{14}C -Gehalt und ^{14}C -Tiefenverlauf auswirken. Dies verdeutlichen die zwei hier untersuchten Bodenprofile in Halle/Saale.

Eignung von Wasser-Extrakten für die Erfassung der gelösten und mobilen OBS

In zahlreichen Studien zur Untersuchung der C-Dynamik werden Wasser-Extrakte als Surrogat für die *in situ* gelöste und leicht verlagerbare OBS eingesetzt, wenngleich deren Eignung hierfür umstritten ist. Systematische Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen, dass Kaltwasser-Extrakte einen akzeptablen Ersatz für die *in situ* gelöste OBS unter folgenden Bedingungen darstellen: (1) Verwendung von entionisiertem Wasser, (2) einer Extraktionsdauer von 24 Std., (3) ein Boden-Wasser-Verhältnis von 1:5 und (5) keine Anwendung von Ultraschall oder Dialyse. Diese Bedingungen ergeben sich daraus, dass Kaltwasser-Extrakte stark durch das Boden-Wasser-Verhältnis, die Verwendung einer Calciumchlorid-Lösung anstelle von entionisiertem Wasser sowie durch die Extraktionsdauer selbst beeinflusst werden, während die verwendete Filterporengröße keinen Einfluss nimmt. Der Einfluss der Extraktionsdauer zeigt sich insbesondere durch eine temporär auftretende Entfernung von subrezenten Komponenten – höchst wahrscheinlich bedingt durch den mikrobiellen Abbau eben dieser.

Darüber hinaus sollte auf die Ultraschallbehandlung während der Extraktion verzichtet werden, da es hierdurch zu einer zusätzlichen Freisetzung von kolloidalen Partikeln kommt, die einen

geringeren ^{14}C -Gehalt als die gelöste Fraktion aufweisen. Die gefundene kolloidale Fraktion der Wasser-Extrakte könnte jedoch aufgrund ihres niedrigeren ^{14}C -Gehalts das bisher nicht erklärte Auftreten der biologisch refraktären Fraktion im Bodenwasser – wie es in Inkubationsstudien gefunden wurde – erklären. Inwieweit der Anteil an Kolloiden und deren Zusammensetzung in Wasser-Extrakten ohne Ultraschallbehandlung darüber hinaus generell mit dem des Bodenwassers überein stimmt, dies sollte in zukünftigen Studien weiter untersucht werden.

Neben der Ultraschallbehandlung sollte ebenso auf die nachgeschaltete Dialyse der Kaltwasser-Extrakte verzichtet werden, da es hierbei zu einem erheblichen Verlust und einer Fraktionierung der OBS kommt. Die kolloidale Fraktion wird höchst wahrscheinlich im Dialyseschlauch angereichert, während die gelöste Fraktion die Dialysemembran passieren kann und damit verworfen wird. Neben der Anreicherung von Kolloiden ist durch die Dialyse gleichfalls eine Kontamination mit C (aus dem Dialyseschlauch) und somit eine Verfälschung der extrahierten OBS möglich.

Bedeutung einzelner Stabilisierungsmechanismen

Außer der Verlagerung der OBS wird die C-Dynamik ebenfalls durch den mikrobiellen Abbau der OBS bestimmt. Zu einem verminderten mikrobiellen Abbau, also einer Stabilisierung der OBS, kommt es hierbei, wie bisher angenommen, durch die Bindung an die Mineralphase, jedoch – im Gegensatz zu früheren Ergebnissen – nicht durch den Einbau der OBS in Aggregate. Sowohl durch den Einbau in Mikroaggregate, die als resistent gegenüber der Pflugtätigkeit angesehen werden, als auch durch den in Makroaggregate, die durch die Pflugtätigkeit aufgebrochen werden können, kommt es nicht zu einer Stabilisierung der OBS, wie es die tendenziell geringen Unterschiede zwischen dem ^{14}C -Gehalt der Fraktionen und dem der Atmosphäre in den hier untersuchten Ackerflächen belegen. Dagegen kommt es durch die Bindung an die Mineralphase zu einer langfristigen Stabilisierung, wie es die geringeren ^{14}C -Gehalte von unterschiedlich chemisch behandelten Fraktionen nach vorheriger Entfernung der partikulären OBS verdeutlichen. Hierbei ist die Behandlung mit Wasserstoffperoxid oder Natriumpersulfat höchst effizient, wohingegen Natriumhypochlorit oder eine schrittweise Hydrolyse sowohl junge als auch ältere, stabilisierte organische Substanz entfernen.

Die sehr geringen ^{14}C -Gehalte der Wasserstoffperoxid- und Natriumpersulfat-resistenten Fraktion in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Lössböden liegen weiterhin in einem ähnlichen Bereich, wie er auch für pedogenetisch nicht überprägten Löss in anderen Gebieten

beschrieben wurde, und weisen damit auf den Eintrag und die Stabilisierung organischer Substanz bereits zum Zeitpunkt der Löss-Sedimentation hin. Zukünftige Untersuchungen sollten in diesem Zusammenhang explizit klären, welche Bedeutung dabei der Einbau von C in Phytolithe der zum Zeitpunkt der Löss-Sedimentation vorkommenden Gräser besitzt.

Für die Stabilisierung der mineralgebundenen OBS wurden bisher generell die Korngröße und damit die spezifische Oberfläche der Minerale als der entscheidende Faktor angesehen. Die Ergebnisse, die in dieser Arbeit gefunden wurden, stellen dies jedoch in Frage: Im Oberboden befindet sich der höchste Anteil an älterer OBS in der Schluff- (2-63 μm) oder in der Tonfraktion ($< 2 \mu\text{m}$), wie dies auch frühere Studien gezeigt haben, während im Unterboden der älteste C in der Grob- und Mittelsand- (200-2000 μm) oder Feinsand-Fraktion (63-200 μm) gefunden wurde.

Anstelle der spezifischen Oberfläche scheint daher vielmehr die Bindungsform entscheidend für die Stabilisierung der mineralgebundenen OBS zu sein. Ein Großteil (20-50%) der organischen Substanz in Mineralböden ist über polyvalente Kationen an die Mineralphase (z. B. Tonminerale) gebunden. Diese führt jedoch – im Gegensatz zu den Ergebnissen früherer Studien – nicht zu einer Stabilisierung eben jener, wie es die Ergebnisse der Na-Pyrophosphat-Extrakte zweier Bodenprofile in dieser Arbeit belegen.

Obwohl Fe-Mn-Konkretionen in vielen Bodentypen weltweit ausgebildet sind, wurde eine mögliche Stabilisierung der OBS durch diese bisher nicht untersucht. Untersuchungen an pseudovergleyten Bodenprofilen in dieser Arbeit zeigen dabei, dass durch Fe-Mn-Konkretionen ein geringer, aber nicht vernachlässigbarer Anteil von C langfristig stabilisiert wird. Darüber hinaus spiegelt der Durchmesser nicht die Bildungsdauer der Fe-Mn-Konkretionen, sondern wahrscheinlich eher unterschiedliche Bildungsbedingungen im Zentimeterbereich, insbesondere kleinräumige Bodenfeuchtedifferenzierungen, wider. Inwieweit die hier aufgezeigte Stabilisierung auch für Konkretionen anderer Bodentypen gilt, dieser Aspekt sollte durch zukünftige Studien noch genauer geklärt werden.

Literatur

- Abel W. 1978. Geschichte der deutschen Landwirtschaft vom frühen Mittelalter bis zum 19. Jahrhundert. 3. Auflage. Stuttgart: Ulmer.
- Aeschbach-Hertig W. 1994. Helium und Tritium als Tracer für physikalische Prozesse in Seen. Doktorarbeit, ETH Zürich.
- AG Boden. 2005. Bodenkundliche Kartieranleitung. 5. Auflage. Stuttgart: Schweizerbart.
- Agnelli A, Ascher J, Corti G, Ceccherini MT, Nannipieri P, Pietramellara G. 2004. Distribution of microbial communities in a forest soil profile investigated by microbial biomass, soil respiration and DGGE of total and extracellular DNA. *Soil Biology and Biochemistry* 36:859-868.
- Aiken G, Leenheer J. 1993. Isolation and Chemical Characterization of Dissolved and Colloidal Organic Matter. *Chemistry and Ecology* 8:135-151.
- Alexandrova LN. 1960. The use of sodium pyrophosphate for isolating free humic substances and their organic-mineral compounds from the soil. *Soviet Soil Science* 2:190-197.
- Altermann M, Rinklebe J, Merbach I, Körschens M, Langer U, Hofmann B. 2005. Chernozem – Soil of the Year 2005. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 168:725-740.
- Amelung W, Zech W. 1999. Minimisation of organic matter disruption during particle-size fractionation of grassland epipedons. *Geoderma* 92:73-85.
- Amelung W, Zech W, Zhang X, Follett RF, Tiessen H, Knox E, Flach KW. 1998. Carbon, nitrogen, and sulfur pools in particle-size fractions as influenced by climate. *Soil Science Society of America Journal* 62:172-181.
- Ammer S, Makeschin F. 1994. Auswirkungen experimenteller Beregnung und Kalkung auf die Regenwurmfauna (Lumbricidae, Oligochaeta) und die Humusform in einem Fichtenaltbestand (Höglwaldexperiment). *Forstwissenschaftliches Centralblatt* 113:70-85.
- Anderson DW, Paul EA. 1984. Organo-mineral complexes and their study by radiocarbon dating. *Soil Science Society of America Journal* 48:298-301.
- Anderson DW, Schoenau JJ. 1993. Soil humus fractions. In: Carter MR, Hrsg. *Soil Sampling and methods of analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. London: Lewis Publisher. S. 391-392.
- Andersson M, Kjølner A, Struwe S. 2004. Microbial enzyme activities in leaf litter, humus and mineral soil layers of European forests. *Soil Biology and Biochemistry* 36:1527-1537.
- Anonymus. 1964. Der Zinnbergbau von Weißenstadt. *Der Siebenstern* 33:26-28.
- Atkinson DE. 1977. Cellular energy metabolism and its regulation. New York: Academic Press.
- Atkinson DE, Walton GM. 1967. Adenosine triphosphate conservation in metabolic regulation. Rat liver cleavage enzyme. *Journal of Biological Chemistry* 242:3239-3241.
- Bachmann J. 1996. Benetzbarkeit im Zusammenhang mit dem Humifizierungsgrad der organischen Substanz und ihr Einfluß auf Infiltration und Wasserretentionskurven. *Zeitschrift für Kulturtechnik und Landentwicklung* 37:190-196.
- Baisden WT, Parfitt RL. 2007. Bomb ¹⁴C enrichment indicates decadal C pool in deep soil? *Biogeochemistry* 85:59-68.
- Balesdent J. 1996. The significance of organic separates to carbon dynamics and its modelling in some cultivated soils. *European Journal of Soil Science* 47:485-494.
- Balesdent J, Mariotti A. 1996. Measurement of soil organic matter turnover using ¹³C natural abundance. In: Boutton TW, Yamaski SI, Hrsg. *Mass spectrometry of soils*. New York: Marcel Dekker. S. 83-111.
- Balesdent J, Mariotti A, Gullet B. 1987. Natural ¹³C abundance as a tracer for studies of soil organic matter dynamics. *Soil Biology and Biochemistry* 19:25-30.

- Barette WC, Hannum DM, Wheeler WD, Hurst JK. 1988. Viability and metabolic capability are maintained by *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Streptococcus lactis* at very low adenylate energy charge. *Journal of Bacteriology* 170:3655–3659.
- Bartels H. 1993. Gehölkunde: Einführung in die Dendrologie. Stuttgart: Ulmer.
- Battle M, Bender ML, Tans PP, White JWC, Ellis JT, Conway T, Francey RJ. 2000. Global carbon sinks and their variability inferred from atmospheric O₂ and δ¹³C. *Science* 287:2467-2470.
- Becker-Heidmann P, Scharpenseel HW, Wiechmann H. 1996. Hamburg radiocarbon thin layer soils database. *Radiocarbon* 38:295-345.
- Beckmann T. 1997. Präparation bodenkundlicher Dünnschliffe für mikromorphologische Untersuchungen. *Hohenheimer Bodenkundliche Hefte* 40:89-103.
- Bender M, Ellis T, Tans P, Francery R, Lowe D. 1996. Variability in the O₂/N₂ ratio of southern hemisphere air 1991-1994: Implications for the carbon cycle. *Global Biogeochemical Cycles* 10:9-21.
- Bennett CL, Beukens RP, Clover MR, Gove HE, Liebert RP, Litherland AE, Purser KH, Sondheim WE. 1977. Radiocarbon dating using electronic accelerators: negative ions provide the key. *Science* 198:508-510.
- Bens O, Buczko U, Sieber S, Hüttl RF. 2006. Spatial variability of O layer thickness and humus forms under different pine beech-forest transformation stages in NE Germany. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 169:5-15.
- Berg B. 2000. Litter decomposition and organic matter turnover in northern forest soils. *Forest Ecology and Management* 133:13-22.
- Bhupinderpal-Singh, Hedley MJ, Saggar S. 2005. Characterization of recently ¹⁴C pulse-labelled carbon from roots by fractionation of soil organic matter. *European Journal of Soil Science* 56:329-341.
- Billings SA. 2006. Soil organic matter dynamics and land use change at a grassland/forest ecotone. *Soil Biology and Biochemistry* 38:2934-2943.
- Boissier JM, Fontevielle D. 1993. Biodegradable dissolved organic carbon in seepage waters from two forest soils. *Soil Biology and Biochemistry* 25:1257-1261.
- Bol R, Kandeler E, Amelung W, Glaser B, Marx MC, Preeds N, Lorenz K. 2003. Short-term effects of dairy slurry amendment on carbon sequestration and enzyme activities in a temperate grassland. *Soil Biology and Biochemistry* 35:1411–1421.
- Bol R, Karkness DD, Huang Y, Howard DM. 1999. The influence of soil processes on carbon isotope distribution and turnover in the British uplands. *European Journal of Soil Science* 50:41-51.
- Bongiovanni MD, Lobartini JC. 2006. Particulate organic matter, carbohydrate, humic acid contents in soil macro- and microaggregates as affected by cultivation. *Geoderma* 136:660-665.
- Bonmatti B, Ceccanti B, Nannipieri P. 1998. Protease extraction from soil by sodium pyrophosphate and chemical characterization of the extracts. *Soil Biology and Biochemistry* 30:2113-2125.
- Bork H-R. 1983. Bodenerosion, holozäne und pleistozäne Bodenentwicklung. Cremlingen: Catena.
- Bork H-R, Bork H, Dalchow C, Faust B, Piorr H-P, Schatz T. 1998. Landschaftsentwicklung in Mitteleuropa: Wirkungen des Menschen auf Landschaften. Gotha Stuttgart: Klett-Perthes.
- Bossuyt H, Six J, Hendrix PF. 2005. Protection of soil carbon by microaggregates within earthworm casts. *Soil Biology and Biochemistry* 37:251-258.
- Bossuyt H, Denef K, Six J, Frey SD, Merckx R, Paustian K. 2001. Influence of microbial populations and residue quality on aggregate stability. *Applied Soil Ecology* 16:195-208.

- Bottner P. 1984. Response of microbial biomass to alternate moist and dry conditions in a soil incubated with ^{14}C - and ^{15}N -labelled plant material. *Soil Biology and Biochemistry* 17:329-337.
- Boutton TW. 1996. Stable carbon isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climate change. In: Boutton TW, Yamaski SI, Hrsg. *Mass spectrometry of soils*. New York: Marcel Dekker. S. 47-82.
- Boutton TW. 1991. Stable carbon isotope ratios of natural materials: II. Atmospheric, terrestrial, marine, and freshwater environments. In: Coleman DC, Yamaski SI, Hrsg. *Carbon isotope techniques*. New York: Academic Press. S. 173-185.
- Braghetta A, DiGiano FA, Ball WP. 1997. Nanofiltration of natural organic matter: pH and ionic strength effects. *Journal of Environmental Engineering* 123:628-641.
- Bremner JM, Lees H. 1947. Studies on soil Organic matter. II. The extraction of organic matter from soil by neutral reagents. *Journal of Agricultural Science* 39:274-279.
- Briones MJJ, Garnett MH, Pearce TG. 2005. Earthworm ecological groupings based on ^{14}C analysis. *Soil Biology and Biochemistry* 37:2145-2149.
- Brinkmann T, Abbt-Braun G, Frimmel FH. 2003. Alkaline Degradation of Dissolved Organic Matter. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 31:213-224.
- Brodowski S, John B, Flessa H, Amelung W. 2006. Aggregate-occluded black carbon in soil. *European Journal of Soil Science* 57:539-546.
- Broecker WS, Olson EA. 1961. Lamont radiocarbon measurements VIII. *Radiocarbon* 3:176-204.
- Broecker WS, Olson EA. 1959. Lamont radiocarbon measurements VI. *Radiocarbon* 1:111-132.
- Brown SL, Schroeder PE. 1999. Spatial patterns of aboveground production and mortality of woody biomass for eastern US forests. *Ecological Applications* 9:968-980.
- Buczko U, Bens O, Hütthl RF. 2006. Water infiltration and hydrophobicity in forest soils of a pine-beech transformation chronosequence. *Journal of Hydrology* 331:383-395.
- Burchuladze AA, Chudy M, Eristavi IV, Pagava SV, Povinec P, Sivo A. 1989. Anthropogenic ^{14}C variations in atmospheric CO_2 and wines. *Radiocarbon* 31:771-776.
- Campbell CA, Paul EA, Rennie DA, McCallum KJ. 1967. Applicability of the carbon-dating methods of analysis to soil humus studies. *Soil Science* 104:217-224.
- Carnelli A, Theurillat J-P, Madella M. 2004. Phytolith types and type-frequencies in subalpine-alpine plant species of the European Alps. *Review of Palaeobotany and Palynology* 129:39-65.
- Chamberlain PM, McNamara NP, Chaplow J, Stott AW, Black HIJ. 2006. Translocation of surface litter carbon into soil by Collembola. *Soil Biology and Biochemistry* 38:2655-2664.
- Chantigny MH. 2003. Dissolved and water-extractable organic matter in soils: a review on the influence of land use and management practices. *Geoderma* 113:357-380.
- Chapman PJ, Edwards AC, Shand CA. 1997. The phosphorus composition of soil solutions and soil leachates: influence of soil:solution ratio. *European Journal of Soil Science* 48:703-710.
- Cheng WX, Zhang QL, Coleman DC, Carroll CR, Hoffmann CA. 1996. Is available carbon limiting microbial respiration in the rhizosphere? *Soil Biology and Biochemistry* 28:1283-1288.
- Chenu C, Plante AF. 2006. Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence: revisiting the concept of the 'primary organo-mineral complex'. *European Journal of Soil Science* 57:596-607.
- Chenu C, Stotzky G. 2002. Interactions between microorganisms and soil particles. An Overview. In: Huang PM, Bollag JM, Senesi N, Hrsg. *Interactions Between Soil Particles and Microorganisms*. Weinheim: Wiley-VCH. S. 3-39.
- Chinta R. 1983. Alte Abbaugelände für Braunkohle im Fichtelgebirge und in der Oberpfalz. *Geologische Blätter für Nordost-Bayern und angrenzende Gebiete* 33:186-191.

- Chow AT, Guo F, Guo S, Breuer R, Dahlgren RA. 2005. Filter pore size selection for characterizing dissolved organic carbon and trihalomethane precursors from soils. *Water Research* 39:1255–1264.
- Ciais P, Tans PP, Trolier M, White JWC, Francey RJ. 1995. A large northern-hemisphere terrestrial CO₂ sink indicated by the C-13/C-12 ratio of atmospheric CO₂. *Science* 269:1098-1102.
- Clarke JS. 2003. The occurrence and significance of biogenic opal in the regolith. *Earth-Science Reviews* 60:175-194.
- Cleveland CC, Nemergut DR, Schmidt SK, Townsend AR. 2007. Increases in soil respiration following labile carbon additions linked to rapid shift in soil microbial community composition. *Biogeochemistry* 82:229-240.
- Christensen BT. 2001. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. *European Journal of Soil Science* 52:345-353.
- De Gryze S, Six J, Brits C, Merckx R. 2005. A quantification of short-term macroaggregate dynamics: influences of wheat residue input and texture. *Soil Biology and Biochemistry* 37:55-66.
- de Jonge LW, Moldrup P, Jacobsen OH. 2007. Soil-water content dependency of water repellency in soils: Effect of crop type, soil management, and physical-chemical parameters. *Soil Science* 172:577-588.
- de Jonge LW, Moldrup P, Rubaek GH, Schelde K, Djurhuus J. 2004. Particle leaching and particle-facilitated transport of phosphorus at field scale. *Vadose Zone Journal* 3:462-470.
- de Vries H. 1958. Variations in concentration of radiocarbon with time and location on earth. *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen B* 61:267-281.
- Derrien D, Marol C, Balabane M, Balesdent J. 2006. The turnover of carbohydrate carbon in a cultivated soil estimated by ¹³C natural abundances. *European Journal of Soil Science* 57:547-557.
- Dexter AR. 1988. Advances in characterization of soil structure. *Soil and Tillage Research* 11:199-238.
- DIN ISO 10390. 1997. Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des pH-Wertes. Berlin: Beuth.
- Don A, Kalbitz K. 2005. Amounts and degradability of dissolved organic carbon from foliar litter at different decomposition stages. *Soil Biology and Biochemistry* 37:2171-2179.
- Döring J, Jörn M, Müller I. 1995. Klimatische Kennzeichnung des mitteldeutschen Schwarzerdegebietes. In: Körschens M, Mahn E-G, Hrsg. *Strategien zur Regeneration belasteter Agrarökosysteme des mitteldeutschen Schwarzerdegebietes*. S.534-567.
- Dyckmans J, Chander K, Jörgensen RG, Priess J, Raubuch M, Sehy U. 2003. Adenylates as an estimate of microbial biomass C in different soil groups. *Soil Biology and Biochemistry* 35:1485-1491.
- Ehleringer JR, Buchmann N, Flanagan LB. 2000. Carbon isotope ratios in belowground carbon cycle processes. *Ecological Applications* 10:412-422.
- Eichhorn R, Glaser S, Lagally U, Rohrmüller J. 1999. Geotope in Oberfranken. München: Bayerisches Geologisches Landesamt.
- Eissmann L. 1997. Das quartäre Eiszeitalter in Sachsen Nordostthüringen. *Altenburger Naturwissenschaftliche Forschungen* 8:1-98.
- Eissmann L. 1994. Aktuelle und historisch bedingte Umweltprobleme des Braunkohlebergbaues unter besonderer Berücksichtigung des mitteldeutschen Raumes. *Altenburger Naturwissenschaftliche Forschungen* 7:137-149.
- Ekelund F, Rønn R, Christensen S. 2001. Distribution with depth of protozoa, bacteria and fungi in soil profiles from three Danish forest sites. *Soil Biology and Biochemistry* 33:475-481.

- Ekschmitt K, Liu M, Vetter S, Fox O, Wolters V. 2005. Strategies used by soil biota to overcome soil organic matter stability – why is dead organic matter left over in the soil? *Geoderma* 128:167-176.
- Embacher A, Zsolnay A, Gattinger A, Munch JC. 2007. The dynamics of water extractable organic matter (WEOM) in common arable topsoils: I. Quantity, quality and function over a three year period. *Geoderma* 139:11–22.
- Enders K. 1995. Die chemische Industrie und deren Einfluß auf Boden und Umwelt im mitteldeutschen Raum. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 77:67-72.
- Enders M, Bambauer HU. 1994. Korngrößenabhängige Charakterisierung von Braunkohlefilteraschen aus dem Halle-Leipziger Revier (KW Thierbach). *European Journal of Mineralogy* 6:1-60.
- Eusterhues K, Rumpel C, Kögel-Knabner I. 2007. Composition and radiocarbon age of HF-resistant soil organic matter in a Podzol and a Cambisol. *Organic Geochemistry* 38:1356-1372.
- Eusterhues K, Rumpel C, Kögel-Knabner I. 2005a. Stabilization of soil organic matter isolated via oxidative degradation. *Organic Geochemistry* 36:1567-1575.
- Eusterhues K, Rumpel C, Kögel-Knabner I. 2005b. Organo-mineral associations in sandy acid forest soils: importance of specific surface area, iron oxides and micropores. *European Journal of Soil Science* 56:753-763.
- Eusterhues K, Rumpel C, Kleber M, Kögel-Knabner I. 2003. Stabilization of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. *Organic Geochemistry* 34:1591-1600.
- Evans LT. 1959. The use of chelating reagents and alkaline solutions in soil organic-matter extraction. *Journal of Soil Science* 10:110-118.
- Fansler SJ, Smith JL, Bolton H, Bailey VL. 2005. Distribution of two C cycle enzymes in soil aggregates of a prairie chronosequence. *Biology and Fertility of Soils* 42:17-23.
- Fedotov GN, Dobrovolskii GV. 2006. Colloid-Chemical Model for Describing Some Soil Processes, *Eurasian Soil Science* 39:477-485.
- Fox O, Vetter S, Ekschmitt K, Wolters V. 2006. Soil fauna modifies the recalcitrance-persistence relationship of soil carbon pools. *Soil Biology and Biochemistry* 38:1353-1363.
- Frøberg M, Jardine PM, Hanson PJ, Swanston CW, Todd DE, Tarver JR, Garten CT. 2007. Low Dissolved Organic Carbon Input from Fresh Litter to Deep Mineral Soils. *Soil Science of America Journal* 71:347-354.
- Frøberg M, Berggren D, Bergkvist B, Bryant C, Mulder J. 2006. Concentration and fluxes of dissolved organic carbon (DOC) in three Norway spruce stands along a climatic gradient in Sweden. *Biogeochemistry* 77:1-23.
- Frøberg M, Berggren D, Bergkvist B, Bryant C, Knicker H. 2003. Contributions of Oi, Oe and Oa horizons to dissolved organic matter in forest floor leachates. *Geoderma* 113:311-322.
- Gale WJ, Cambardella CA, bailey TB. 2000. Root-derived Carbon and the Formation and Stabilization of Aggregates. *Soil Science Society of America Journal* 64:201-207.
- Ganjegunte GK, Condon LM, Clinton PW, Davids MR, Mahieu N. 2006. Effects of the addition of forest floor extracts on soil carbon dioxide efflux. *Biology and Fertility of Soils* 43:199-207.
- Garbe-Schönberg C-D. 1993. Simultaneous determination of thirty seven trace elements in twenty eight international rock standards by ICP-MS. *Geostandards Newsletter* 17:81-97.
- García-Molina V, Lyko S, Esplugas S, Wintgens T, Melin T. 2006. Ultrafiltration of aqueous solutions containing organic polymers. *Desalination* 189:110-118.

- Gasparatos D, Haidouti C, Haroulis A, Tsaousidou P. 2006. Estimation of Phosphorus Status of Soil Fe-Enriched Concretions with the Acid Ammonium Oxalate Method. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 37:2375-2387.
- Gaudinski JB, Trumbore SE, Davidson EA, Zheng S. 2000. Soil carbon cycling in a temperate forest: radiocarbon-based estimates of residence times, sequestration rates and partitioning of fluxes. *Biogeochemistry* 51:33-69.
- Geissen V. 2000. Reaktionen ausgewählter Tiergruppen (Lumbricidae, Annelida, Collembola, Arthropoda) auf Veränderungen der Nähr- und Schadstoffgehalte von Waldböden nach Kalkung und Düngung. *Bonner Bodenkundliche Abhandlungen* 31.
- Geissen V, Gehrman J, Genssler L. 2007. Relationships between soil properties and feeding activity of soil fauna in acid forest soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 170:632-639.
- Gerard BM. 1967. Factors affecting earthworms in pastures. *Journal of Animal Ecology* 36:235-252.
- Gerasimov IP. 1974. The age of recent soil. *Geoderma* 12:17-25.
- Goberna M, Sánchez J, Pascual JA, García C. 2006. Surface and subsurface organic carbon, microbial biomass and activity in a forest soil sequence. *Soil Biology and Biochemistry* 38:2233-2243.
- Godwin H. 1962. Half-life of radiocarbon. *Nature* 195:984.
- Goh KM, Stout JD, O'Brien BJ. 1984. The significance of fractionation dating in dating the age and turnover of soil organic matter. *New Zealand Journal of Soil Science* 35:69-72.
- Golchin A, Oades JM, Skjemstad JO, Clarke P. 1994a. Soil structure and carbon cycling. *Australian Journal of Soil Research* 32:1043-1068.
- Golchin A, Oades JM, Skjemstad JO, Clarke P. 1994b. Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy. *Australian Journal of Soil Research* 32:285-309.
- Golchin A, Clarke P, Oades JM, Skjemstad JO. 1994c. The effect of cultivation on the composition of organic matter and structural stability of soils. *Australian Journal of Soil Research* 33:975-993.
- Grayston SJ, Prescott CE. 2005. Microbial communities in forest floors under four tree species in coastal British Columbia. *Soil Biology and Biochemistry* 37:1157-1167.
- Gregorich EG, Ellert BH. 1993. Light fraction and macroorganic matter in mineral soils. In: Carter MR, Hrsg. *Manual on soil sampling and methods of analysis*. Boca Raton: CRC Press. S.397-407.
- Gregorich EG, Beare MH, Stoklas U, St-Georges P. 2003. Biodegradability of soluble organic matter in maize-cropped soils. *Geoderma* 113:237-252.
- Gregorich EG, Lian BC, Drury CF, Mackenzie AF, McGill WB. 2000. Elucidation of the source and turnover of water soluble and microbial biomass carbon in agricultural soils. *Soil Biology and Biochemistry* 32:581-587.
- Grootes PM. 1978. Carbon-14 time scale extended. Comparison of chronologies. *Science* 200:11-15.
- Grootes PM, Nadeau MJ, Rieck A. 2004. ^{14}C -AMS at the Leibniz-Labor: radiometric dating and isotope research. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 223-224:55-61.
- Grossmann J, Udluft P. 1991. The extraction of soil water by the suction-cup method: a review. *European Journal of Soil Science* 42:83-93.
- Guggenberger G, Kaiser K. 2003. Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation. *Geoderma* 113:293-310.
- Guggenberger G, Zech W, Haumeier L, Christensen BT. 1995. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soils. II. CPMAS and solution ^{13}C NMR analysis. *European Journal of Soil Science* 46:147-158.

- Habermann J. 2008. Qualität unterschiedlich stabiler Kohlenstofffraktionen dreier Langzeitfeldexperimente. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- Hagedorn F, Saurer M, Blaser P. 2004. A ^{13}C tracer study to identify the origin of dissolved organic carbon in forested mineral soils. *European Journal of Soil Science* 55:91-100.
- Hall G, Woodborne S, Scholes M. 2008. Stable carbon isotope ratios from archaeological charcoal as palaeoenvironmental indicators. *Chemical Geology* 247:384-400.
- Hamer U, Unger M, Makeschin F. 2007. Impact of air-drying and rewetting on PLFA profiles of soil microbial communities. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 170:259-264.
- Hamer U, Marschner B, Amelung W, Brodowski S. 2004. Interactive priming of black carbon and glucose mineralization. *Organic Geochemistry* 35:823-830.
- Harkness DD, Harrison AF, Bacon PJ. 1991. The Potential of Bomb- ^{14}C Measurements for Estimating Soil Organic Matter Turnover. In: Wilson WS, Hrsg. *Advances in soil organic matter research: The impact on agriculture and the environment*. Cambridge: Royal Society of Chemistry. S. 239-251.
- Harkness DD, Harrison AF, Bacon PJ. 1986. The temporal distribution of 'bomb' ^{14}C in a forest soil. *Radiocarbon* 28:328-337.
- Harrison KG. 1998. Using bulk soil radiocarbon measurements to estimate soil organic matter turnover time. In: La R, Kimble JM, Follet RF, Stewart BA, Hrsg. *Soil Processes and the carbon cycle*. Boca Raton: CRC Press. S.549-560.
- Harrison KG. 1996. Using bulk soil radiocarbon measurements to estimate soil organic matter turnover times: Implications for atmospheric CO_2 levels. *Radiocarbon* 38:181-190.
- Hassink J. 1997. The capacity of soils to preserve organic C and N by their association with clay and silt particles. *Plant and Soil* 191:77-87.
- Haushofer H. 1978. Die historische Entwicklung von Landwirtschaft, Gartenbau und Landschaft im Raum München. *Oberbayerisches Archiv* 103:361-370.
- Haushofer H. 1966. Die Anfänge der Agrarwissenschaft und des landwirtschaftlichen Organisationswesens in Bayern. *Zeitschrift für Bayerische Landesgeschichte* 29:269-280.
- Haynes RJ. 2005 Labile organic matter fractions as central components of the quality of agricultural soils: An overview. *Advances in Agronomy* 85: 221-268.
- Heim A, Schmidt MWI. 2007. Lignin turnover in arable soils and grassland analysed with two different labeling approaches. *European Journal of Soil Science* 58:599-608.
- Helfrich M. 2006. Composition and stability of organic matter fractions in soils under different land use regimes. Dissertation, Universität Kassel.
- Henning F-W. 1985. Landwirtschaft und ländliche Gesellschaft in Deutschland. 2. Auflage. Paderborn München: Schöningh.
- Hens M, Merckx R. 2003. The role of colloidal particles in the speciation and analysis of "dissolved" phosphorus. *Water Research* 36:1483-1492.
- Herbert BE, Bertsch PM. 1995. Characterization of Dissolved and Colloidal Organic Matter in Soil Solution: A Review. In: McFee WW, Kelly JM, Hrsg. *Carbon Forms and Functions in Forest Soils*. Soil Science Society of America, Madison, WI. S. 63-88.
- Heuser-Hildebrandt B. 2004. Kohlenmeierplätze im Ebracher Forst, Wüstungsgemarkung Horb, als Quellen zur spätmittelalterlich-frühneuzeitlichen Kulturlandschaftsentwicklung im westlichen Steigerwald. *Bamberger Geographische Schriften Sonderfolge* 7:81-105.
- Hishi T, Hirobe M, Tateno R, Takeda H. 2004. Spatial and temporal patterns of water-extractable organic carbon (WEOC) of surface mineral soil in a cool temperate forest ecosystem. *Soil Biology and Biochemistry* 36:1731-1737.
- Hongve D, van Hees PAW, Lundström US. 2000. Dissolved components in precipitation water percolated through forest litter. *European Journal of Soil Science* 51:667-677.
- Houghton RA. 2007. Balancing the global carbon budget. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 35:313-347.
- Houghton RA. 2000. A new estimate of global sources and sinks of carbon from land-use change. *EOS* 81:281.

- Huang Y, Li B, Bryant C, Bol R, Eglinton G. 1999. Radiocarbon Dating of Aliphatic Hydrocarbons: A New Approach for Dating Passive-Fraction Carbon in Soil Horizons. *Soil Science Society of America Journal* 63:1181-1187.
- Huang Y, Bol R, Harkness DD, Ineson P, Eglinton G. 1996. Post-glacial variations in distributions, ^{13}C and ^{14}C contents of aliphatic hydrocarbons and bulk soil organic matter in three types of British upland soils. *Organic Geochemistry* 24:273-287.
- Huggins DR, Clapp CE, Allmaras RR, Lamb JA, Layese MF. 1998. Carbon dynamics in corn-soybean sequences as estimated from natural carbon-13 abundant. *Soil Science Society of America Journal* 62:195-203.
- IPCC. 2007. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Cambridge: Cambridge University Press.
- Jacobson AR, McBride MB, Baveye P, Steenhuis TS. 2005. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Science of the Total Environment* 345:191-205.
- Jandl R, Sollins P. 1997. Water extractable soil carbon in relation to the belowground carbon cycle. *Biology and Fertility of Soils* 25:196-201.
- Jastrow JD, Boutton TW, Miller RM. 1996. Carbon dynamics of aggregate-associated organic matter estimated by carbon-13 natural abundance. *Soil Science Society of America Journal* 60:801-807.
- Jenkinson DS, Rayner JH. 1977. The turnover of soil organic matter in some of the Rothamsted classical experiments. *Soil Science* 123:298-305.
- Jenkinson DS, Harkness DD, Vance ED, Adams ED, Harrison AF. 1992. Calculating net primary production and annual input of organic matter to soil from the amount and radiocarbon content of soil organic matter. *Soil Biology and Biochemistry* 24:295-308.
- Jiang P-K, Xu Q-F. 2006. Abundance and Dynamics of Soil Labile Carbon Pools Under Different Types of Forest Vegetation. *Pedosphere* 16:505-511.
- Jiang P-K, Xu QF, Xu ZH, Cao ZH. 2006. Seasonal changes in soil labile organic carbon pools within a *Phyllostachys praecox* stand under high rate fertilization and winter mulch in subtropical China. *Forest Ecology and Management* 236:30-36.
- Jobbágy EG, Jackson RB. 2000. The vertical distribution of soil organic carbon and its relation to climate and vegetation. *Ecological Applications* 10:423-436.
- Johansson M-B. 1995. The chemical composition of needle and leaf litter from Scots pine, Norway spruce and white birch in Scandinavian forests. *Forestry* 68:49-62.
- John B. 2003. Carbon turnover in aggregated soils determined by natural ^{13}C abundance. Doktorarbeit, Universität Göttingen.
- John B, Yamashita T, Ludwig B, Flessa H. 2005. Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different types of land use. *Geoderma* 128:63-79.
- Jolivet C, Angers DA, Chantigny MH, Andreux F, Arrouays D. 2006. Carbohydrate dynamics in particle-size fractions of sandy spodosols following forest conversion to maize cropping. *Soil Biology and Biochemistry* 38:2834-2842.
- Jones C, McConnell C, Coleman K, Cox P, Falloon P, Jenkinson D, Powlson D. 2005. Global climate change and soil carbon stocks; predictions from two contrasting models for the turnover of organic carbon in soil. *Global Change Biology* 11:154-166.
- Jørgensen RG. 1996. The fumigation-extraction method to estimate soil microbial biomass: calibration of the k_{ec} value. *Soil Biology and Biochemistry* 28:25-31.
- Jørgensen RG. 1995a. The fumigation extraction method. In: Alef K, Nannipieri P, Hrsg. *Methods in applied soil microbiology and biochemistry*. London: Academic Press. S. 382-384.
- Jørgensen RG. 1995b. Die quantitative Bestimmung der mikrobiellen Biomasse mit der Chloroform-Fumigations-Methode. *Göttinger Bodenkundliche Berichte* 104:1-229.

- Jørgensen RG, Raubuch M. 2005. Determination of Adenylates and Adenylate Energy Charge. In: Margesin R, Schinner F, Hrsg. *Manual for Soil Analysis*. Berlin Heidelberg: Springer. S. 299-304.
- Kaiser K, Guggenberger G. 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *European Journal of Soil Science* 54:1-18.
- Kaiser K, Mikutta R, Guggenberger G. 2007. Increased Stability of Organic Matter Sorbed to Ferrihydrite and Goethite on Aging. *Soil Science Society of America Journal* 71:711-719.
- Kaiser K, Kaupenjohann M, Zech W. 2001. Sorption of dissolved organic carbon in soils: effects of soil sample storage, soil-to-solution ratio, and temperature. *Geoderma* 99:317-328.
- Kaiser M. 2004. Einfluss von Bewirtschaftungsmaßnahmen auf Menge und Zusammensetzung unterschiedlich stabiler Fraktionen der organischen Bodensubstanz. Dissertation, Universität Potsdam.
- Kaiser M, Ellerbrock RH. 2005. Functional characterization of soil organic matter fractions different in solubility originating from a long-term field experiment. *Geoderma* 127:196-206.
- Kalbitz K, Geyer S. 2002. Different effects of peat degradation on dissolved organic carbon and nitrogen. *Organic Geochemistry* 33:319-326.
- Kalbitz K, Meyer A, Yang R, Gerstberger P. 2007. Response of dissolved organic matter in the forest floor to long-term manipulation of litter and throughfall inputs. *Biogeochemistry* 86:301-318.
- Kalbitz K, Kaiser K, Bargholz J, Dardenne P. 2006. Lignin degradation controls the production of dissolved organic matter in decomposing foliar litter. *European Journal of Soil Science* 57:504-516.
- Kalbitz K, Glaser B, Bol R. 2004a. Clear-cutting of a Norway spruce stand: implications for controls on the dynamics of dissolved organic matter in the forest floor. *European Journal of Soil Science* 55:401-413.
- Kalbitz K, Zuber T, Park J-H, Matzner E. 2004b. Environmental Controls on Concentration and Fluxes of Dissolved Organic Matter in the Forest Floor and in Soil Solution. In: Matzner E, Hrsg. *Biogeochemistry of Forested Catchments in a Changing Environment: A German case study*. Berlin Heidelberg: Springer. S. 315-338.
- Kalbitz K, Schmerwitz J, Schwesig D, Matzner E. 2003a. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma* 113:273-291.
- Kalbitz K, Schwesig D, Schmerwitz J, Kaiser K, Haumeier L, Glaser B, Ellerbrock R, Leinweber P. 2003b. Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation. *Soil Biology and Biochemistry* 35:1129-1142.
- Kalbitz K, Geyer S, Gehre M. 2000. Land use impacts on the isotopic signature (C-13, C-14, N-15) of water-soluble fulvic acids in a German fen area. *Soil Science* 165:728-736.
- Kanerva S, Smolander A. 2007. Microbial activities in forest floor layers under silver birch, Norway spruce and Scots pine. *Soil Biology and Biochemistry* 39:1459-1467.
- Karlton E, Harrison AF, Alriksson A, Bryant C, Garnett MH, Olsson MT. 2005. Old organic carbon in soil solution DOC after afforestation – evidence from ¹⁴C analysis. *Geoderma* 127:188-195.
- Karlén I, Olsson IU, Kållburg P, Kilici S. 1968. Absolute determination of the activity of two ¹⁴C dating standards. *Arkiv Geofysik* 4:465-471.
- Kasel S, Bennett LT. 2007. Land-use history, forest conversion, and soil organic carbon in pine plantations and native forests of south eastern Australia. *Geoderma* 137:401-413.
- Kauder, B. 1992. Relikte der Waldköhlerei im Winkelhofer Forst bei Ebrach (Steigerwald). *Heimat Bamberger Land* 4:23-28.
- Keeling CD. 1993. Global observations of atmospheric CO₂. In: Heimann M, Hrsg. *The global carbon cycle*. New York: Springer. S.1-29.

- Keeling RF, Piper Sc, Heimann M. 1996. Global and hemispheric CO₂ sinks deduced from changes in atmospheric O₂ concentration. *Nature* 381:218-221.
- Keyes MR, Grier CC. 1981. Above- and below-ground net production in 40-year-old Douglas-fir stands on low and high productivity stands. *Canadian Journal of Forest Research* 11:599-605.
- Kiem R, Kögel-Knabner I. 2002. Refractory organic carbon in particle-size fractions of arable soil II: organic carbon in relation to mineral surface area and iron oxides < 6 µm. *Organic Geochemistry* 33:1699-1713.
- Kiikkilä O, Kitunen V, Smolander A. 2006. Dissolved soil organic matter from surface organic horizons under birch and conifers: Degradation in relation to chemical characteristics. *Soil Biology and Biochemistry* 38:737-746.
- Kleber M, Mikutta R, Torn MS, Jahn R. 2005. Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons. *European Journal of Soil Science* 56:717-725.
- Klose S, Makeschin F. 2003. Effects of past fly ash deposition on the forest floor humus chemistry of pine stands in Northeastern Germany. *Forest Ecology and Management* 183:113-126.
- Koarashi J, Iida T, Moriizumi J, Asano T. 2004. Evaluation of ¹⁴C abundance in soil respiration using accelerator mass spectrometry. *Journal of Environmental Radioactivity* 75:117-132.
- Koch R, Neumeister H. 2005. Zur Klassifikation von Lösssedimenten nach genetischen Kriterien. *Zeitschrift für Geomorphologie N.F.* 49:183-203.
- Kocharov GE, Peristyk AN, Kereselidze PG, Lomtadidze ZN, Metskhvariskvii RY, Tagauri ZA, Tsereteli SL, Zhorzholiani LV. 1992. Variation of radiocarbon content in tree rings during the Maunder minimum of solar activity. *Radiocarbon* 34:213-217.
- Kögel-Knabner I. 2000. Analytical approaches for characterizing soil organic matter. *Organic Geochemistry* 31:609-625.
- Kononova MM. 1966. Soil Organic Matter. London: Pergamon Press.
- Kretschmar RM, Borkovec D, Grolimund D, Elimelech M. 1999. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Advances in Agronomy* 66:121-193.
- Krull ES, Skjemstad JO. 2003. δ¹³C and δ¹⁵N profiles in ¹⁴C-dated Oxisol and Vertisols as a function of soil chemistry and mineralogy. *Geoderma* 112:1-29.
- Krull ES, Skjemstad JO, Graetz D, Grice K, Dunning W, Cook G, Parr JF. 2003. ¹³C-depleted charcoal from C4 grasses and the role of occluded carbon in phytoliths. *Organic Geochemistry* 34:1337-1352.
- Küfmann C. 2003. Soil types and eolian dust in high-mountainous karst of the Northern Calcareous Alps (Zugspitzblatt, Wetterstein Mountains, Germany). *Catena* 53:211-227.
- Küster E, Sauter K. 1985. Über die Wirkung des Pflügens und Fräsens auf die Mikroflora des Bodens und deren Aktivitäten. *Berichte über Landwirtschaft* 63:246-256.
- Kukkonen S, Palojärvi A, Rökköläinen M, Vestberg M. 2006. Cropping history and peat amendment-induced changes in strawberry field earthworm abundance and microbial biomass. *Soil Biology and Biochemistry* 38:2152-2161.
- Kuzyakov Y, Friedel JK, Stahr K. 2000. Review of mechanisms and quantification of priming effects. *Soil Biology and Biochemistry* 32:1485-1498.
- Lal R. 2005. Forest soils and carbon sequestration. *Forest Ecology and Management* 220:242-258.
- Landgraf D, Leinweber P, Makeschin F. 2006. Cold and hot water-extractable organic matter as indicators of litter decomposition in forest soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 169:76-82.
- Lead JR, Wilkinson KJ. 2006. Aquatic Colloids and Nanoparticles: Current Knowledge and Future Trends. *Environmental Chemistry* 3:159-171.

- Leavitt SW, Follett RF, Kimble JM, Pruessner EG. 2007. Radiocarbon and $\delta^{13}\text{C}$ depth profiles of soil organic carbon in the U.S. Great Plains: A possible spatial record of paleoenvironment and paleovegetation. *Quaternary International* 162-163:21-34.
- Leavitt SW, Follett RF, Paul EA. 1996. Estimation of slow- and fast-cycling soil organic matter pools from 6N HCl hydrolysis. *Radiocarbon* 38:231-239.
- Lehmann J, Kinyangi J, Solomon D. 2007. Organic matter stabilization in soil microaggregates: implications from spatial heterogeneity of organic carbon contents and carbon forms. *Biogeochemistry* 85:45-57.
- Leinweber P, Schulten H-R, Köschens M. 1995. Hot water extracted organic matter: chemical composition and temporal variations in a long-term field experiment. *Biology and Fertility of Soils* 20:17-23.
- Levin I, Hessheimer V. 2000. Radiocarbon - A unique tracer of global carbon cycle dynamics. *Radiocarbon* 42:69-80.
- Levin I, Kromer B. 2005. The Tropospheric $^{14}\text{CO}_2$ Level in Mid-Latitudes of the Northern Hemisphere (1959–2003). *Radiocarbon* 46:1261-1272.
- Levin I, Kromer B. 1997. Twenty years of atmospheric $^{14}\text{CO}_2$ observations at Schauinsland station, Germany. *Radiocarbon* 39:205-218.
- Levin I, Kromer B, Schoch-Fischer H, Bruns M, Münnich M, Berdau D, Vogel JC, Münnich KO. 1985. 25 years of tropospheric ^{14}C observations in central Europe. *Radiocarbon* 27:1-19.
- Li HB, Han XZ, Wang F, Qiao YF, Xing BS. 2007. Impact of soil management on organic carbon content and aggregate stability. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 38:1673-1690.
- Li J, Rate AW, Gilkes RJ. 2004. Silver ion desorption kinetics from iron oxides and soil organic matter: effect of adsorption period. *Australian Journal of Soil Research* 42:59-67.
- Liao JD, Boutton TW, Jastrow JD. 2006. Organic matter turnover in soil physical fractions following woody plant invasion of grassland: Evidence from natural ^{13}C and ^{15}N . *Soil Biology and Biochemistry* 38:3197-3210.
- Libby WF. 1953. Radiocarbon dating. Chicago: University of Chicago Press.
- Libby WF. 1946. Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation. *Physical Review* 69:671-672.
- Liski J. 1995. Variation in soil organic carbon and thickness of soil horizons within a boreal forest stand - effect of trees and implications for sampling. *Silva Fennica* 29:255-266.
- Liski J, Perruchoud D, Karjalainen T. 2002. Increasing carbon stocks in the forest soils of western Europe. *Forest Ecology and Management* 169:159-175.
- Liu C-J, Westman CJ, Ilvesniemi H. 2001. Matter and Nutrient Dynamics of Pine (*Pinus tabulaeformis*) and Oak (*Quercus variabilis*) Litter in North China. *Silva Fennica* 35:3-13.
- Lorenz K, Lal R. 2005. The depth distribution of soil organic carbon in relation to land use and management and the potential of carbon sequestration in subsoil horizons. *Advances in Agronomy* 88:35-66.
- Lu TX, Biggar JW, Nielsen RD. 1994. Water movement in glass bead porous media. I. Experiments of capillary rise and hysteresis. *Water Research* 30:3275-3281.
- Luis P, Kellner H, Zimdars B, Langer U, Martin F, Buscot F. 2005. Patchiness and Spatial Distribution of Laccase Genes of Ectomycorrhizal, Saprotrophic, and Unknown Basidiomycetes in the Upper Horizons of a Mixed Forest Cambisol. *Microbial Ecology* 50:570-579.
- Lynch DH, Voroney RP, Warman PR. 2006. Use of ^{13}C and ^{15}N natural abundance techniques to characterize carbon and nitrogen dynamics in composting and in compost-amended soils. *Soil Biology and Biochemistry* 38:103-114.
- Lynch JM, Bragg E. 1985. Microorganisms and soil aggregate stability. *Advances in Soil Science* 2:134-170.

- MacCarthy P. 2001. The principles of humic substances. *Soil Science* 166:738-751.
- Machmann R, Semmel A. 1970. Historische Bodenerosion auf Wüstungsfluren deutscher Mittelgebirge. *Geographische Zeitschrift* 58:250-266.
- Malinina MS, Karavanova EI, Belyanina LA, Ivanilova SV. 2007. Comparative Analysis of the Composition of Water Extracts and Soil Solutions from Peat Gleyic Podzolic Soils of the Central Forest State Biosphere Reserve. *Eurasian Soil Science* 40:390-398.
- Mann WB. 1983. An international reference material for radiocarbon dating. *Radiocarbon* 25:519-522.
- Marhan S, Scheu S. 2006. Mixing of different mineral soil layers by endogeic earthworms affects carbon and nitrogen mineralization. *Biology and Fertility of Soils* 42:308-314.
- Mariani L, Chang SX, Kabzems R. 2006. Effects of tree harvesting, forest floor removal, and compaction on soil microbial biomass, microbial respiration, and N availability in a boreal aspen forest in British Columbia. *Soil Biology and Biochemistry* 38:1734-1744.
- Marschner B, Bredow A. 2002. Temperature effects on release and ecologically relevant properties of dissolved organic carbon in sterilized and biologically active soil samples. *Soil Biology and Biochemistry* 34:459-466.
- Masciandaro G, Ceccanti B. 1999. Assessing soil quality in different agro-ecosystems through biochemical and chemical-structural properties of humic substances. *Soil and Tillage Research* 51:129-137.
- McCracken KL, McDowell WH, Harter RD, Evans CV. 2002. Dissolved Organic Carbon Retention in Soils: Comparison of Solution and Soil Measurements. *Soil Science Society of America Journal* 66:563-568.
- McGuire AD, Sitch S, Clein JS, Dargaville R, Esser G, Foley J, Heimann M, Joos F, Kaplan J, Kicklighter DW, Meier RA, Melillo JM, Moore B, Prentice IC, Ramankutty N, Reichenau T, Schloss A, Tian H, Williams LJ, Wittenberg U. 2001. Carbon balance of the terrestrial biosphere in the twentieth century: Analyses of CO₂, climate and land use effects with four process-based ecosystem models. *Global Biogeochemical Cycles* 15:183-206.
- Mehra OP, Jackson ML. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate-system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals* 7:317-327.
- Merbach W, Garz J, Schliephake W, Stumpe H, Schmidt L. 2000. The long-term fertilization experiments in Halle (Saale), Germany – Introduction and survey. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163:629-638.
- Mertens J, Vanderborght J, Kasteel R, Pütz T, Merckx R, Feyen J, Smolders E. 2007. Dissolved Organic Carbon Fluxes under Bare Soil. *Journal of Environmental Quality* 36:597-606.
- Menegatti AP, Früh-Green GL, Stille P. 1999. Removal of organic matter by disodium peroxodisulphate: effects on mineral structure, chemical composition and physicochemical properties of some clay minerals. *Clay Minerals* 34:247-257.
- Michalzik B, Tipping E, Mulder J, Gallardo Lancho JF, Matzner E, Bryant CL, Clarke N, Lofts S, Vincent Esteban MA. 2003. Modelling the production and transport of dissolved organic carbon in forest soils. *Biogeochemistry* 66:241-264.
- Miehlich G. 1970. Veränderung eines Lösslehm-Pseudogleys durch Fichtenreinanbau. Dissertation, Universität Hamburg.
- Mikutta R, Mikutta C, Kalbitz K, Scheel T, Kaiser K, Jahn R. 2007. Biodegradation of forest floor organic matter bound to minerals via different binding mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:2569-2590.
- Mikutta R, Kleber M, Torn MS, Jahn R. 2006. Stabilization of soil organic matter: association with minerals or chemical recalcitrance? *Biogeochemistry* 77:25-56.
- Mikutta R, Kleber M, Jahn R. 2005. Poorly crystalline minerals protect organic carbon in clay subfractions from acid subsoil horizons. *Geoderma* 128:106-115.
- Miyazaki T. 1988. Water flow in unsaturated soil in layers slopes. *Journal of Hydrology* 102:201-214.

- Mook WG, van der Plicht J. 1999. Reporting ^{14}C activities and concentrations. *Radiocarbon* 41:227-239.
- Murage EW, Voroney P, Beyaert RP. 2007. Turnover of carbon in the free light fraction with and without charcoal as determined using the ^{13}C natural abundance method. *Geoderma* 138:133-143.
- Nadeau M-J, Grootes PM, Schleicher M, Hasselberg P, Rieck A, Bitterling M. 1998. Sample throughput and data quality at the Leibniz-Labor AMS facility. *Radiocarbon* 40:239-245.
- Nadeau M-J, Schleicher M, Grootes PM, Erlenkeuser H, Gott dang A, Mous DJW, Sarnthein JM, Willkomm H. 1997. The Leibniz-Labor AMS facility at the Cristian-Albechts-University, Kiel, Germany. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 123:22-30.
- Naegler T, Ciais P, Rodgers K, Levin I. 2006. Excess radiocarbon constraints on air-sea gas exchange and the uptake of CO_2 by the oceans. *Geophysical Research Letters* 33 (doi:10.1029/2005GL025408).
- Neinavaie H, Pirkl H, Trimbacher C. 2000. Herkunft und Charakteristik von Stäuben. Wien: Österreichisches Umweltbundesamt.
- Nelson DE, Korteling RG, Stott WR. 1977. Carbon-14 direct detection of natural concentrations. *Science* 198:507-508.
- North PF. 1976. Towards an absolute measurement of soil structural stability using ultrasound. *Journal of Soil Science* 27: 451-459.
- Nydal R, Lövseth K. 1983. Tracing bomb- ^{14}C in the atmosphere 1962-1980. *Journal of Geophysical Research* 88:3621-3642.
- Oades JM. 1993. The role of biology in the formation, stabilization and degradation of soil structure. *Geoderma* 56:377-400.
- Oades JM. 1988. Soil organic matter and structural stability mechanisms and implications for management. *Plant and Soil* 76:319-337.
- O'Brien BJ. 1986. The use of natural and anthropogenic ^{14}C to investigate the dynamics of soil organic carbon. *Radiocarbon* 28:359-362.
- O'Brien BJ. 1984. Soil organic carbon fluxes and turnover rates estimated from radiocarbon enrichments. *Soil Biology and Biochemistry* 1:115-120.
- O'Brien BJ, Stout JD. 1978. Movement and turnover of soil organic matter as indicated by carbon isotope measurements. *Soil Biology and Biochemistry* 10:309-317.
- Ostonen I, Löhmus K, Pajuste K. 2005. Fine root biomass, production and its proportion of NPP in a fertile middle-aged Norway spruce forest: Comparison of soil core and ingrowth core methods. *Forest Ecology and Management* 212:264-277.
- Park E-J, Smucker AJM. 2005. Saturated Hydraulic Conductivity and Porosity within Macroaggregates Modified by Tillage. *Soil Science Society of America Journal* 69:38-45.
- Park JH, Matzner E. 2003. Controls on the release of dissolved organic carbon and nitrogen from a deciduous forest floor investigated by manipulations of aboveground litter inputs and water flux. *Biogeochemistry* 66:265-286.
- Parr JF, Sullivan LA. 2005. Soil carbon sequestration in phytoliths. *Soil Biology and Biochemistry* 37:117-124.
- Parton WJ, Schimel DS, Cole CV, Ojima DS. 1987. Analysis of factors controlling soil organic matter levels in Great Plain grasslands. *Soil Science Society of America Journal* 51:1173-1179.
- Paul EA, Morris SJ, Conant RT, Plante AF. 2006. Does the acid hydrolysis-incubation method measure meaningful soil organic carbon pools? *Soil Science Society of America Journal* 70:1023-1035.

- Paul EA, Follett RF, Leavitt SW, Halvorson A, Petersen GA, Lyon DJ. 1997. Radiocarbon dating for determination of soil organic matter pool sizes and dynamics. *Soil Science Society of America Journal* 61:1058-1067.
- Paul EA, Campbell CA, Rennie DA, McCallum KJ. 1964. Investigations of the dynamics of soil humus utilizing carbon dating techniques. In: International Soil Science Society, Hrsg. *Transactions of the 8th International Soil Science Society (Bucharest, Romania)*. Wien. Nr. 3. S.201-208.
- Pécsi M, Richter G. 1996. Löss. Herkunft – Gliederung – Landschaften. *Zeitschrift für Geomorphologie Supplement* 98:1-391.
- Peichl M, Moore TR, Arain MA, Dalva M, Brodkey D, McLaren J. 2007. Concentrations and fluxes of dissolved organic carbon in an age-sequence of white pine forests in Southern Ontario, Canada. *Biogeochemistry* 86:1-17.
- Pessenda LCR, Gouveia SEM, Aravena R. 2001. Radiocarbon dating of total soil organic matter and humin fraction and its comparison with ¹⁴C ages of fossil charcoal. *Radiocarbon* 43:595-601.
- Plante AF, Conant RT, Paul EA, Paustian K, Six J. 2006. Acid hydrolysis of easily dispersed and microaggregate-derived silt- and clay-sized fractions to isolate resistant soil organic matter. *European Journal of Soil Science* 57:456-467.
- Plante AF, Chenu C, Balabane M, Mariotti A, Righi D. 2004. Peroxide oxidation of clay-associated organic matter in a cultivation chronosequence. *European Journal of Soil Science* 55:471-478.
- Poirier N, Derenne S, Balesdent J, Mariotti A, Massiot D, Largeau C. 2003. Isolation and analysis of the non-hydrolysable fraction of a forest soil and an arable soil (Lacadée, southwest France). *European Journal of Soil Science* 54:243-255.
- Poirier N, Derenne S, Balesdent J, Rouzard J-N, Mariotti A, Largeau C. 2002. Abundance and composition of the refractory organic fraction of an ancient, tropical soil (Pointe Noire, Congo). *Organic Geochemistry* 33:383-391.
- Poirier N, Derenne S, Rouzard J-N, Largeau C, Mariotti A, Balesdent J, Maquet J. 2000. Chemical structure and sources of the macromolecular, resistant, organic fraction isolated from a forest soil (Lacadée, south-west France). *Organic Geochemistry* 31:813-827.
- Pokrovsky OS, Schott J, Dupré B. 2006. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:3239-3260.
- Pokrovsky OS, Dupré B, Schott J. 2005. Fe-Al-organic Colloids Control of Trace Elements in Peat Soil Solutions: Results of Ultrafiltration and Dialysis. *Aquatic Geochemistry* 11:241-278.
- Polyakova O, Billor N. 2007. Impact of deciduous trees species on litterfall quality, decomposition rates and nutrient circulation in pine stands. *Forest Ecology and Management* 253:11-18.
- Post WM. 1993. Organic carbon in soil and the global carbon cycle. In: Heimann M, Hrsg. *The global carbon cycle*. New York: Springer. S.277-301.
- Powers JS. 2006. Spatial variation of soil organic carbon concentrations and staple isotopic composition in 1-ha plots of forest and pasture in Costa Rica: implications for the natural abundance technique. *Biology and Fertility of Soils* 42:580-584.
- Puget P, Chenu C, Balesdent J. 2000. Dynamics of soil organic matter associated with particle-size fractions of water-stable aggregates. *European Journal of Soil Science* 51:595-605.
- Quénéa K, Derenne S, Largeau C, Rumpel C, Mariotti A. 2006a. Influence of change in land use on the refractory organic macromolecular fraction of a sandy spodosol (Landes de Gascogne, France). *Geoderma* 136:136-151.
- Quénéa K, Largeau C, Derenne S, Spaccini R, Bardoux G, Mariotti A. 2006b. Molecular and isotopic study of lipids in particle size fractions of a sandy cultivated soil (Cestas

- cultivation sequence, southwest France): Sources, degradation, and comparison with Cestas forest soil. *Organic Geochemistry* 37:20-44.
- Quénéa K, Derenne S, Rumpel C, Ruozaud J-N, Gustafsson O, Carcaillet C, Mariotti A, Largeau C. 2006c. Black carbon yields and types in forest and cultivated sandy soils (Landes de Gascogne, France) as determined with different methods: Influence of change in land use. *Organic Geochemistry* 37:1185-1189.
- Quénéa K, Derenne S, Largeau C, Rumpel C, Mariotti A. 2005a. Spectroscopic and pyrolytic features and abundance of the macromolecular refractory fraction in a sandy acid forest soil (Landes de Gascogne, France). *Organic Geochemistry* 36:349-362.
- Quénéa K, Derenne S, Gonzalez-Vila FJ, Mariotti A, Rouzard J-N, Largeau C. 2005b. Study of the composition of the macromolecular refractory fraction from an acidic sandy forest soil (Landes de Gascogne, France) using chemical degradation and electron microscopy. *Organic Geochemistry* 36:1151-1162.
- Quideau SA, Anderson MA, Graham RC, Chadwick OA, Trumbore SE. 2000. Soil organic matter processes: characterization by ^{13}C NMR and ^{14}C measurements. *Forest Ecology and Management* 138:19-27.
- Rabilloud T. 1992. A comparison between low background silver diammine and silver-nitrate protein stains. *Electrophoresis* 13:429-439.
- Rasmussen C, Torn MS, Southard RJ. 2005. Mineral Assemblage and Aggregates Control Carbon Dynamics in a California Conifer Forest. *Soil Science of America Journal* 69:1711-1721.
- Raubuch M, Dyckmans J, Joergensen RG, Kreutzfeldt M. 2002. Relation between respiration, ATP content, and Adenylate Energy Charge (AEC) after incubation at different temperatures and after drying and rewetting. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 165:435-440.
- Raulund-Rasmussen K, Borregaard OK, Hansen HCB, Olsson M. 1998. Effect of natural soil solutes on weathering rates of soil minerals. *European Journal of Soil Science* 49:397-406.
- Rees RM, Parker JP. 2005. Filtration increases the correlation between water extractable organic carbon and soil microbial activity. *Soil Biology and Biochemistry* 37:2240-2248.
- Reichstein M, Kätterer T, Andréon O, Ciais P, Schulze E-D, Cramer W, Papale D, Valentini R. 2005. Temperature sensitivity of decomposition in relation to soil organic matter pools: critique and outlook. *Biogeosciences* 2:317-321.
- Reimann M, Schmidt-Kaler H. 2002. Der Steigerwald und sein Vorland. München: Pfeil.
- Reimer PJ, Brown TA, Reimer RW. 2004. Discussion: Reporting and calibration of post-bomb ^{14}C data. *Radiocarbon* 46:1299-1304.
- Rennert T, Gockel KF, Mansfeldt T. 2007. Extraction of water-soluble organic matter from mineral horizons of forest soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 170:514-521.
- Rethemeyer J. 2004. Organic carbon transformation in agricultural soils: Radiocarbon analysis of organic matter fractions and biomarker compounds. Dissertation, Universität Kiel.
- Rethemeyer J, Kramer C, Gleixner G, John B, Yamashita T, Flessa H, Andersen N, Nadeau M-J, Grootes PM. 2005. Transformation of organic matter in agricultural soils: radiocarbon concentration versus soil depth. *Geoderma* 128:94-105.
- Rethemeyer J, Grootes PM, Bruhn F, Andersen N, Nadeau M-J, Kramer C, Gleixner G. 2004. Age heterogeneity of soil organic matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 223-224:521-527.
- Riise G, van Hees P, Lundström U, Strand LT. 2000. Mobility of different size fractions of organic carbon, Al, Fe, Mn and Si in podzols. *Geoderma* 94:237-247.
- Richter DD, Markewitz D, Trumbore SE, Wells CG. 1999. Rapid accumulation and turnover of soil carbon in a re-establishing forest. *Nature* 400:56-58.

- Römken PFAM, Dolfing J. 1998. Effect of Ca on the stability and molecular size distributions of DOC and Cu binding in soil solution samples. *Environmental Science and Technology* 32:363-369.
- Römken PFAM, van der Plicht J, Hassink J. 1999. Soil organic matter dynamics after conversion of arable land to pasture. *Biology and Fertility of Soils* 28:277-284.
- Römken PFAM, Hassink J, van der Plicht J. 1998. Soil organic ^{14}C dynamics: effects of pasture installation on arable land. *Radiocarbon* 40:1023-1031.
- Römken PFAM, Bril J, Salomons W. 1996. Interaction between Ca^{2+} and dissolved organic carbon: implications for metal mobilization. *Applied Geochemistry* 11:109-115.
- Rösner U, Töpfer C. 1999. Historische Bodenerosion auf Flurwüstungen im westlichen Steigerwald. *Mitteilungen der Fränkischen Geographischen Gesellschaft* 46:27-74.
- Rumpel C, Dignac M-F. 2006. Gas chromatographic analysis of monosaccharides in a forest soil profile: Analysis by gas chromatography after trifluoroacetic acid hydrolysis and reduction-acetylation. *Soil Biology and Biochemistry* 38:1478-1481.
- Rumpel C, Eusterhues K, Kögel-Knabner I. 2004. Location and chemical composition of stabilized organic carbon in topsoil and subsoil horizons of two acid forest soils. *Soil Biology and Biochemistry* 36:177-190.
- Rumpel C, Balesdent J, Grootes P, Weber E, Kögel-Knabner I. 2003. Quantification of lignite- and vegetation-derived soil carbon using ^{14}C activity measurements in a forested chronosequence. *Geoderma* 112:155-166.
- Russel AD, Hugo WB. 1994. Antimicrobial Activity and Action of Silver. *Progress in Medicinal Chemistry* 31:351-370.
- Salmon S, Mantel J, Frizzera L, Zanella A. 2006. Changes in humus forms and soil communities in two developmental phases of Norway spruce on an acidic substrate. *Forest Ecology and Management* 237:47-56.
- Sanborn P, Geertsema M, Jull AJT, Hawkes B. 2006. Soil and sedimentary charcoal evidence for Holocene forest fires in an inland temperate rainforest, east-central British Columbia, Canada. *Holocene* 16:415-427.
- Sarnthein M, Grootes PM, Kennett JP, Nadeau M-J. 2007. ^{14}C reservoir ages show deglacial changes in ocean currents and carbon cycle. In: Schmittner A, Chiang JCH, Hemming SR, Hrsg. *Ocean circulation: Mechanisms and impacts – Past and future changes of meridional overturning*. Washington: American Geophysical Union. S. 175-196.
- Sato A, Seto M. 1999. Relationship between rate of carbon dioxide evolution, microbial biomass carbon, and amount of dissolved organic carbon as affected by temperature and water content of a forest and an arable soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 30:2593-2605.
- Sauer D. 2002. Genese, Verbreitung und Eigenschaften periglaziärer Lagen im Rheinischen Schiefergebirge – anhand von Beispielen aus Westerwald, Hunsrück und Eifel. *Boden und Landschaft* 36:1-294.
- Scharpenseel HW. 1977. The search for biologically inert and lithogenic carbon in recent soil organic matter. In: IAEA, Hrsg. *Proceedings of the IAEA Conference on Soil Organic Matter Studies*. Wien: IAEA. S.193-200.
- Scharpenseel HW. 1972. Messung der natürlichen C^{14} -Konzentration in der organischen Substanz von rezenten Böden – Eine Zwischenbilanz. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 133:241-263.
- Scharpenseel HW. 1968. Comparative age determination on different humic-matter fractions. In: IAEA, Hrsg. *Proceedings: Symposium on the use of isotopes and radiation in soil organic matter studies*. Wien: IAEA. S. 67-74.
- Scharpenseel HW, Becker-Heidmann P. 1992. Twenty-five years of radiocarbon dating soils: paradigm of erring and learning. *Radiocarbon* 34:541-549.

- Scharpenseel HW, Tsutsuki K, Becker-Heidmann P, Freytag J. 1986. Untersuchungen zur Kohlenstoffdynamik und Bioturbation von Mollisolen. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 149:582-597.
- Schaumann GE. 2000. Effect of CaCl₂ on the kinetics of dissolved organic matter release from a sandy soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163:523-529.
- Scheel T, Dorfler C, Kalbitz K. 2007. Precipitation of dissolved organic matter by aluminum stabilizes carbon in acidic forest soils. *Soil Science Society of America Journal* 71:64-74.
- Scheffer F, Schachtschabel P. 1998. Lehrbuch der Bodenkunde. 14. Auflage. Stuttgart: Enke.
- Schimel DS, House JI, Hibbard KA, Bousquet P, Ciais P, Peylin P, Braswell BH, Apps MJ, Baker D, Bondeau A, Canadell J, Churkina G, Cramer W, Denning AS, Field CB, Friedlingstein P, Goodale C, Heimann M, Houghton RA, Melillo JM, Moore B, Murdiyarso D, Noble I, Pacala SW, Prentice IC, Raupach MR, Rayner PJ, Scholes RJ, Steffen WL, Wirth C. 2001. Recent patterns and mechanisms of carbon exchange by terrestrial ecosystems. *Nature* 414:169-172.
- Schjønning P, Thomsen IK, Møberg JP, de Jonge H, Kristensen K, Christensen BT. 1999. Turnover of organic matter in differently textured soils. I. Physical characteristics of structurally disturbed and intact soils. *Geoderma* 89:177-198.
- Schleicher M, Grootes PM, Nadeau MJ, Schoon A. 1998. ¹⁴C backgrounds and their components at the Leibniz AMS facility. *Radiocarbon* 40:85-93.
- Schlesinger WH, Andrews JA. 2000. Soil respiration and the global carbon cycle. *Biogeochemistry* 48:7-20.
- Schmidt L, Warnstorff K, Dörfel H, Leinweber P, Lange H, Merbach W. 2000. The influence of fertilization and rotation on soil organic matter and plant yields in the long-term Eternal Rye trial in Halle (Saale), Germany. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163:639-648.
- Schmidt MWI, Gleixner G. 2005. Carbon and nitrogen isotope composition of bulk soils, particle-size fractions and organic material after treatment with hydrofluoric acid. *European Journal of Soil Science* 56:407-416.
- Schmidt MWI, Rumpel C, Kögel-Knabner I. 1999a. Evaluation of an ultrasonic dispersion procedure to isolated primary organo-mineral complexes from soils. *European Journal of Soils Science* 50:87-94.
- Schmidt MWI, Rumpel C, Kögel-Knabner I. 1999b. Particle-size fractionation of soil containing coal and combusted particles. *European Journal of Soil Science* 50:515-522.
- Schmidt MWI, Knicker H, Hatcher PG, Kögel-Knabner I. 1996. Impact of brown coal dust on the organic matter in particle-size fractions of a Mollisol. *Organic Geochemistry* 25:29-39.
- Schnellhammer R, Sirch J. 2005. Versuchsbericht 2004. Rotthalmünster: Höhere Landbauschule Rotthalmünster.
- Schnitzer M, Schuppli P. 1989. Method for the sequential extraction of organic matter from soils and soil fractions. *Soil Science Society of America Journal* 53:1418-1424.
- Schönhofer F. 1992. ¹⁴C in Austrian wine and vinegar. *Radiocarbon* 34:768-771.
- Schöning I. 2005. Organic matter stocks in temperate forest soils: Composition, radiocarbon age and spatial variability. Dissertation, Technische Universität München.
- Schöning I, Kögel-Knabner I. 2006. Chemical composition of young and old carbon pools throughout Cambisol and Luvisol profiles under forests. *Soil Biology and Biochemistry* 38:2411-2424.
- Schulz E. 2002. Influence of extreme management on decomposable soil organic matter. *Archives of Agronomy and Soil Science* 48:101-105.
- Schwertmann U, Fanning DS. 1976. Iron-manganese Concretions in Hydrosequences of Soils in Loess in Bavaria. *Soil Science Society of America Journal* 40:731-738.

- Schwertmann U, Fitzpatrick R-W. 1992. Iron minerals in surface environments. In: Skinner, HCW, Fitzpatrick R-W, Hrsg. *Biomining processes of iron and manganese; modern and ancient environments*. Cremlingen-Destedt: Catena. S. 7-30.
- Schwesig D, Kalbitz K, Matzner E. 2003. Effects of aluminium on the mineralization of dissolved organic carbon derived from forest floors. *European Journal of Soil Science* 54:311-322.
- Semmel A. 2002. Hauptlage und Oberlage als umweltgeschichtliche Indikatoren. *Zeitschrift für Geomorphologie N.F.* 46:167-180.
- Siemens J, Ilg K, Lang F, Kaupenjohann M. 2004. Adsorption controls mobilization of colloids and leaching of dissolved phosphorus. *European Journal of Soil Science* 55:253-263.
- Sinowski W. 1995. Die dreidimensionale Variabilität von Bodeneigenschaften: Ausmaß, Ursachen und Interpolation. Dissertation, Technische Universität München.
- Six J, Feller C, Denef K, Ogle SM, de Moraes JC, Albrecht A. 2002a. Soil organic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils – Effect of no-tillage. *Agronomie* 22:755-775.
- Six J, Conant RT, Paul EA, Paustian K. 2002b. Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. *Plant and Soil* 241:155-176.
- Six J, Guggenberger G, Paustian K, Haumaier L, Elliott ET, Zech W. 2001. Sources and composition of soil organic matter fractions between and within soil aggregates. *European Journal of Soil Science* 52:607-618.
- Six J, Elliott ET, Paustian K, Doran JW. 1998. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils. *Soil Science Society of America Journal* 62:1367-1377.
- Smith P. 2004. How long before a change in soil organic carbon can be detected? *Global Change Biology* 10:1878-1883.
- Sollins P, Swanston C, Kleber M, Filley T, Kramer M, Crow S, Caldwell BA, Lajtha K, Bowden R. 2006. Organic C and N stabilization in a forest soil: Evidence from sequential density fractionation. *Soil Biology and Biochemistry* 38:3313-3324.
- Sollins P, Homann P, Caldwell BA. 1996. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma* 74:65-105.
- Sparling GP, Vojvodic-Vukovic M, Schipper LA. 1998. Hot-water soluble C as a simple measure of labile soil organic matter: the relationship with microbial biomass. *Soil Biology and Biochemistry* 30:1469-1472.
- Speratti AB, Whalen JK. 2008. Carbon dioxide and nitrous oxide fluxes from soil as influenced by anecic and endogeic earthworms. *Applied Soil Ecology* 38:27-33.
- Sternberg RS. 1992. Radiocarbon fluctuations and the geomagnetic field. In: Taylor RE, Long A, Kra RS, Hrsg. *Radiocarbon after Four Decades. An Interdisciplinary Perspective*. New York: Springer. S. 93-116.
- Stevenson FJ. 1994. *Humus Chemistry – Genesis, composition, reactions*. 2. Auflage. New York: John Wiley.
- Stevenson FJ, Cole MA. 1999. *Cycles of soil*. 2. Auflage. New York: John Wiley.
- Sticher H, Bach R, Brugger H, Vökt U. 1975. Flugstaub in vier Böden aus Kalk, Dolomit und Serpentin (Schweizer Jura und Schweizer Alpen). *Catena* 2:11-22.
- Strong DT, de Wever H, Merckx R, Recous S. 2004. Spatial location of carbon decomposition in the soil pore system. *European Journal of Soil Science* 55:739-750.
- Stuiver M, Becker B. 1993. High-precision decadal calibration of the radiocarbon time scale, AD 1950-6000 BC. *Radiocarbon* 35:35-65.
- Stuiver M, Polach HA. 1977. Discussion: reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon* 19:355-363.
- Stuiver M, Quay PD. 1980. Changes in atmospheric carbon-14 attributed to a variable sun. *Science* 207:11-19.

- Stuiver M, Reimer PJ, Bard E, Beck JW, Burr GS, Hughen KA, Kromer B, McCormac G, van der Plicht J, Spurk M. 1998. INTCAL 98 Radiocarbon age calibration, 24,000-0 cal BP. *Radiocarbon* 40:1041-1083.
- Stuiver M, Braziunas TF, Becker B, Kromer B. 1991. Late-glacial and Holocene atmospheric $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ change: climate, solar, oceanic and geomagnetic influences. *Quaternary Research* 35:1-24.
- Suess HE. 1986. Secular variations of cosmogenic ^{14}C on earth: Their discovery and interpretation. *Radiocarbon* 28:259-265.
- Suess HE. 1955. Radiocarbon concentration in modern wood. *Science* 122:415-417.
- Svedberg T, Pedersen O. 1940. Die Ultrazentrifuge - Theorie, Konstruktion und Ergebnisse. Dresden: Theodor Steinkopff.
- Swift RS. 2001. Sequestration of carbon in soil. *Soil Science* 166:858-871.
- Tans PP, Fung I, Takahashi T. 1990. Observational constraints on the global atmosphere CO_2 budget. *Science* 247:1431-1438.
- Tateno R, Hishi T, Takeda H. 2004. Above- and belowground biomass and net primary production in a cool-temperate deciduous forest in relation to topographical changes in soil nitrogen. *Forest Ecology and Management* 193:297-306.
- Taylor RE. 1987. Radiocarbon dating – An archaeological perspective. London: Academic Press.
- Teece MA, Fogel ML. 2007. Stable carbon isotope biogeochemistry of monosaccharides in aquatic organisms and terrestrial plants. *Organic Geochemistry* 38:458-473.
- Theng BKG, Tate KR, Becker-Heidmann P. 1992. Towards establishing the age, and identity of the inert soil organic matter of a Spodosol. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 155:181-184.
- Thome KN. 1998. Einführung in das Quartär. Berlin Heidelberg: Springer.
- Thompson A, Chadwick OA, Boman S, Chorover J. 2006. Colloid Mobilization During Soil Iron Redox Oscillations. *Environmental Science and Technology* 40:5743-5749.
- Tippkötter R. 1979. Nachweis und Verbreitung von Schwarzerde-Kolluvien im westlichen Teil der Braunschweiger-Hildesheimer Börde. Dissertation, Technische Universität Hannover.
- Tisdall JM, Oades JM. 1982. Organic matter and water-stable aggregates in soils. *Journal of Soil Science* 33:141-163.
- Torn MS, Lapenis AG, Timofeev A, Fischer ML, Babikov BV, Haren JW. 2002. Organic carbon and carbon isotopes in modern and 100-year-old-soil archives of the Russian steppe. *Global Change Biology* 8:941-953.
- Torn MS, Trumbore SE, Chadwick OA, Vitousek PM, Hendricks DM. 1997. Mineral control of soil organic carbon storage and turnover. *Nature* 389:170-173.
- Trumbore SE. 1996. Applications of accelerator mass spectrometry to soil science. In: Boutton TW, Yamaski SI, Hrsg. *Mass spectrometry of soils*. New York: Marcel Dekker. S. 311-340.
- Trumbore SE. 1993. Comparison of carbon dynamics in tropical and temperate soils using radiocarbon measurements. *Global Biogeochemical Cycles* 7:275-290.
- Trumbore SE, Druffel ERM. 1995. Carbon isotopes for characterizing sources and turnover of nonliving organic matter. In: Zepp RG, Sonntag C, Hrsg. *The role of nonliving organic matter in the earth's carbon cycle*. Chichester: John Wiley. S. 7-22.
- Trumbore SE, Zheng S. 1996. Comparison of fractionation methods for soil organic matter ^{14}C analysis. *Radiocarbon* 38:219-229.
- Trumbore SE, Chadwick OA, Amundson R. 1996. Rapid exchange between soil carbon and atmospheric carbon dioxide driven by temperature change. *Science* 272:393-396.
- Trumbore SE, Schiff SL, Aravena R, Elgood R. 1992. Sources and transformation of dissolved organic carbon in the Harp Lake forested catchment: The role of soils. *Radiocarbon* 34:626-635.

- Trumbore SE, Bonani G, Wölffi W. 1990. The rates of carbon cycling in several soils from AMS ^{14}C measurements of fractionated soil organic matter. In: Bouwman AF, Hrsg. *Soils and the Greenhouse Effect*. Chichester: John Wiley. S. 405-414.
- Trumbore SE, Vogel JS, Southon JR. 1989. AMS ^{14}C measurements of fractionated soil organic matter: an approach to deciphering the soil carbon cycle. *Radiocarbon* 31:644-654.
- Tsao C-W, Bartha R. 1999. Differential extraction of radiocarbon associated with soil biomass and humus. *Soil Science* 164:235-241.
- Tuniz C, Bird JR, Fink D, Herzog GF. 1998. Accelerator Mass Spectrometry. Boca Raton: CRC Press.
- Turner BL, Kay MA, Westermann DT. 2004. Colloidal phosphorus in surface runoff and water extracts from semiarid soils of the western United States. *Journal of Environmental Quality* 33:1464-1472.
- Unger H-J. 1999. Geologische Übersichtskarte 1:200 000, CC 7942, Blatt Passau. Hannover: Bundesanstalt für Bodenforschung.
- van Hees PAW, van Hees A-MT, Lundström US. 2001. Determination of aluminium complexes of low molecular organic acids in soil solution from forest soils using ultrafiltration. *Soil Biology and Biochemistry* 33:867-874.
- Veerhoff M, Brümmner GW. 1993. Bildung schlechtkristalliner bis amorpher Verwitterungsprodukte in stark bis extrem versauerten Waldböden. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 156:11-17.
- Vinther FP, Hansen EM, Eriksen J. 2006. Leaching of soil organic carbon and nitrogen in sandy soils after cultivating grass-clover swards. *Biology and Fertility of Soils* 43:12-19.
- Vogel JS, Nelson DE. 1995. Accelerator mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 67:353-359.
- Vogel JS, Nelson DE, Southon JR. 1987. ^{14}C background levels in an accelerator mass spectrometry system. *Radiocarbon* 29:323-333.
- Vogel JS, Southon JR, Nelson DE, Brown TA. 1984. Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 5:289-293.
- Völker A, Grootes PM, Nadeau M-J, Sarnthein M. 2000. Radiocarbon levels in the Iceland sea from 25-53 kyr and their link to the earth's magnetic field. *Radiocarbon* 42:437-452.
- v. Lützow M, Kögel-Knabner I, Ekschmitt K, Flessa H, Guggenberger G, Matzner E, Marschner B. 2007. SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms. *Soil Biology and Biochemistry* 39:2183-2207.
- v. Lützow M, Kögel-Knabner I, Ekschmitt K, Matzner E, Guggenberger G, Marschner B, Flessa H. 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions – a review. *European Journal of Soil Science* 57:426-445.
- Wang Y, Amundson R, Trumbore S. 1999. The impact of land use change on C turnover in soils. *Global Biogeochemical Cycles* 13:47-57.
- Wang Y, Amundson R, Trumbore S. 1996. Radiocarbon Dating of Soil Organic Matter. *Quaternary Research* 45:282-288.
- Wattel-Koekkoek EJW, Buurman P. 2004. Mean residence time of kaolinite and smectite-bound organic matter in Mozambiquan soils. *Soil Science Society of America Journal* 68:154-161.
- Wattel-Koekkoek EJW, Buurman P, van der Pfligt J, Wattel E, van Breemen N. 2003. Mean residence time of soil organic matter associated with kaolinite and smectite. *European Journal of Soil Science* 54:349-356.
- Wattel-Koekkoek EJW, van Genuchten PPL, Buurman P, van Lagen B. 2001. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. *Geoderma* 99:27-49.
- White A, Cannell MGR, Friend AD. 2000. CO_2 stabilization, climate change and the terrestrial carbon sink. *Global Change Biology* 6:817-833.

- Wiechmann H. 1978. Stoffverlagerung in Podsolen. Stuttgart: Enke.
- Wiesenberg GLB, Schwarzbauer J, Schmidt MWI, Schwark L. 2004. Sources and turnover of soil organic matter in agricultural soils derived from n-alkane/n-carboxylic acid compositions and C-isotope signatures. *Organic Geochemistry* 35:1371-1393.
- Wilcke DE. 1953. Über die vertikale Verteilung der Lumbriciden im Boden. *Zeitschrift für Morphologie und Ökologie der Tiere* 41:372-385.
- Wutzler T, Reichstein M. 2007. Soils apart from equilibrium - consequences for soil carbon balance modelling. *Biogeosciences* 4:125-136.
- Yamashita T, Flessa H, John B, Helfrich M, Ludwig B. 2006. Organic matter in density fractions of water-stable aggregates in silty soils: Effect of land use. *Soil Biology and Biochemistry* 38:3222-3234.
- Zhang MK, He ZL, Calvert DV, Stoffella PJ. 2003. Colloidal iron oxide transport in sandy soil induced by excessive phosphorus application. *Soil Science* 168:617-626.
- Zhao LYL, Schulin R, Wenig L, Nowack B. 2007. Coupled mobilization of dissolved organic matter and metals (Cu and Zn) in soil columns. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:3407-3418.
- Zhong Z, Makeshin F. 2006. Differences of soil microbial biomass and nitrogen transformation under two forest types in central Germany. *Plant and Soil* 283:287-297.
- Zimmermann M, Leifeld J, Abiven S, Schmidt MWI, Fuhrer J. 2007. Sodium hypochlorite separates an older soil organic matter fraction than acid hydrolysis. *Geoderma* 139:171-179.
- Zsolnay A. 2003. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma* 113:187-209.
- Zsolnay A. 1996. Dissolved humus in soil waters. In: Piccolo A, Hrsg. *Humic substances in terrestrial ecosystems*. Amsterdam: Elsevier. S. 171-223.
- Zsolnay A, Steindl H. 1991. Geovariability and biodegradability of the water-extractable organic material in an agricultural soil. *Soil Biology and Biochemistry* 23:1077-1082.

Anhang

Tab. 1: C-, ^{14}C - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte der Fraktionen des sequentiellen Extraktionsverfahrens I für den Ap-M-Horizont des Maisackers in Rotthalmünster (Beprobungen 2002, 2004, 2005)

KIA-Nr	Fraktion	C-Gehalt [%]	^{14}C [pMC]	±	^{14}C -Alter [Jahre BP]	±	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	±
<u>Beprobung 2002</u>								
25664 a	KWF	5,59	104,91	0,34	Modern		-22,79	0,14
25664 b	HWE	4,83	105,32	0,30	Modern		-22,53	0,15
25664 c	PY	1,38	109,75	0,62	Modern		-29,35	0,16
25664 d	Unlöslich	0,90	97,53	0,28	200	25	-20,71	0,06
25664 e	Gesamt	1,40	105,53	0,28	Modern		-23,31	0,19
<u>Beprobung 2004</u>								
25665 a	KWF	4,57	103,65	0,31	Modern		-23,92	0,12
25665 j	KWF	6,27	107,89	0,48	Modern		-24,94	0,07
25665 k	KWF	7,53	106,80	0,42	Modern		-22,18	0,15
25665 b	HWE	1,08	104,92	0,79	Modern		-29,36	0,25
25665 c	PY	1,90	109,88	0,49	Modern		-30,42	0,38
25665 d	Unlöslich	1,46	108,98	0,26	Modern		-20,04	0,07
25665 e	Gesamt	1,45	105,41	0,27	Modern		-22,08	0,06
<u>Beprobung 2005</u>								
31411	KWF	21,37	107,79	0,33	Modern		-20,64	0,11
30160	KWF(CaCl ₂)	3,90	110,47	0,40	Modern		-14,86	0,27

Tab. 2: C-, ^{14}C - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte der Kaltwasserextrakte nach dem sequentiellen Extraktionsverfahren I als Funktion der Zeit für den Ap-M-Horizont des Maisackers (Beprobung 2004) sowie für den Ah-Horizont des Forststandortes (Beprobung 2004) in Rotthalmünster mit und ohne Zusatz von Silbernitrat

KIA-Nr	Zeit [Std]	C-Gehalt [%]	^{14}C [pMC]	±	^{14}C -Alter [Jahre BP]	±	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	±
<u>Forst, entionisiertes Wasser</u>								
26788 a	2	9,33	109,79	0,56	Modern		-29,29	0,16
26788 b	4	10,92	106,47	0,38	Modern		-26,59	0,10
26788 c	6	7,88	104,53	0,57	Modern		-28,39	0,28
26788 d	13	7,77	102,94	0,43	Modern		-27,88	0,15
26788 e	26	7,56	104,64	0,32	Modern		-27,96	0,10
26788 f	32	7,88	105,29	0,27	Modern		-26,79	0,15
26788 g	50	8,30	106,80	0,31	Modern		-25,73	0,09
<u>Forst, Silbernitratlösung</u>								
28675 a	3	0,33	111,49	0,45	Modern		-26,67	0,30
28675 b	6	0,39	110,57	0,41	Modern		-23,27	0,09
28675 c	9	0,37	110,37	0,28	Modern		-23,54	0,06
28675 d	24	0,21	110,46	0,29	Modern		-24,38	0,08
28675 e	30	0,51	107,33	0,28	Modern		-25,12	0,07
28675 f	48	0,42	110,42	0,31	Modern		-23,66	0,09
28675 g	72	0,29	111,11	0,33	Modern		-23,03	0,05
<u>Mais, entionisiertes Wasser</u>								
29433 a	3	5,26	105,14	0,36	Modern		-20,18	0,15
29433 b	6	5,24	107,18	0,34	Modern		-22,59	0,09
29433 c	8	4,94	106,24	0,44	Modern		-22,05	0,11
29433 d	24	4,96	108,58	0,39	Modern		-24,52	0,19
29433 e	30	4,67	106,27	0,35	Modern		-19,77	0,18
29433 f	48	3,83	105,42	0,38	Modern		-21,88	0,08
29433 g	72	3,82	105,20	0,43	Modern		-22,38	0,09

Tab. 3: C-, ¹⁴C- und δ¹³C-Gehalte sowie die Gehalte an Fe und Al der Fraktionen des sequentiellen Extraktionsverfahrens II für den Ap-M-Horizont des Maisackers in Rothalmünster (Beprobung 2002)

KIA-Nr	Fraktion	C-Gehalt [%]	¹⁴ C [pMC]	±	¹⁴ C-Alter [Jahre BP]	±	δ ¹³ C [‰]	±	Fe [Mas-%]	Al [Mas-%]
25860	CW1	20,61	107,24	0,34	Modern		-19,99	0,09	n.b.	n.b.
30417	CW1	15,39	109,08	0,29	Modern		-23,00	0,12	5,95	11,61
29676	Dialysat CW1	21,13	98,90	0,39	90	30	-25,71	0,11	n.b.	n.b.
26195	fPOM	31,88	108,72	0,26	Modern		-12,93	0,23	n.b.	n.b.
28861	CW2	4,81	101,72	0,34	Modern		-21,43	0,10	n.b.	n.b.
30418	CW2	6,23	96,94	0,27	250	20	-23,43	0,13	6,51	10,94
29677	Dialysat CW2	15,81	102,66	0,51	Modern		-25,12	0,34	n.b.	n.b.
26196	POM in Makroaggregaten	41,72	111,01	0,28	Modern		-12,74	0,08	n.b.	n.b.
25862	CW3	0,48	112,43	1,53	Modern		-34,02	0,17	n.b.	n.b.
30419	CW3	4,98	104,74	0,29	Modern		-24,00	0,20	9,34	13,32
29678	Dialysat CW3	15,69	101,57	0,78	Modern		-23,72	0,18	n.b.	n.b.
26197	POM in Mikroaggregaten	22,17	109,65	0,29	Modern		-14,37	0,09	n.b.	n.b.
25863	CW4	7,99	98,08	0,36	160	30	-22,8	0,18	n.b.	n.b.
30420	CW4	6,40	94,13	0,28	490	25	-23,18	0,09	9,13	13,33
29679	Dialysat CW4	17,05	138,29	0,42	Modern		-26,15	0,10	n.b.	n.b.
26089	PY1	27,74	109,38	0,34	Modern		-23,22	0,18	n.b.	n.b.
26090	PY1N	26,62	105,03	0,32	Modern		-22,69	0,09	n.b.	n.b.
26091	HCl	10,76	105,32	0,29	Modern		-23,19	0,11	n.b.	n.b.
26092	PY2	1,56	111,03	2,40	Modern		-28,00*		n.b.	n.b.
25864	PY2N	6,36	95,62	0,31	360	25	-21,62	0,13	n.b.	n.b.
26198	Rückstand	0,80	106,06	0,33	Modern		-22,63	0,04	n.b.	n.b.

* angenommener Wert

Tab. 4: C-, ^{14}C - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte der Fraktionen des sequentiellen Extraktionsverfahrens I für das Forstprofil in Rotthalmünster (Beprobung 2004)

KIA-Nr	Fraktion	C-Gehalt [%]	^{14}C [pMC]	±	^{14}C -Alter [Jahre BP]	±	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	±
<u>L-Horizont</u>								
24494 a	KWF	33,41	114,27	0,31	Modern		-25,54	0,15
24494 b	HWE	47,22	114,53	0,33	Modern		-27,97	0,36
24494 c	PY	2,16	120,46	0,96	Modern		-28,39	0,28
24494 d	Unlöslich	45,10	112,29	0,32	Modern		-27,50	0,13
24494 e	Gesamt	53,41	112,65	0,33	Modern		-27,08	0,27
<u>Of-Horizont</u>								
24495 a	KWF	36,04	121,75	0,29	Modern		-27,46	0,08
24495 b	HWE	26,24	122,12	0,38	Modern		-26,17	0,10
24495 c	PY	0,45	128,67	0,57	Modern		-31,52	0,26
24495 d	Unlöslich	45,42	123,52	0,33	Modern		-26,83	0,09
24495 e	Gesamt	50,22	119,16	0,33	Modern		-26,86	0,14
<u>Oh-Horizont</u>								
24496 a	KWF	30,00	123,37	0,37	Modern		-25,97	0,08
24496 b	HWE	33,40	126,51	0,35	Modern		-25,05	0,08
24496 c	PY	11,43	127,36	0,39	Modern		-27,47	0,09
24496 d	Unlöslich	14,99	127,50	0,35	Modern		-25,51	0,12
24496 e	Gesamt	14,17	116,77	0,50	Modern		-25,99	0,07
<u>Ah-Horizont</u>								
24497 a	KWF	0,62	97,91	0,88	170	75	-27,30	0,21
24497 b	HWE	13,37	108,82	0,37	Modern		-26,89	0,16
24497 c	PY	6,11	108,83	0,30	Modern		-22,19	0,48
24497 d	Unlöslich	3,63	106,03	0,43	Modern		-25,68	0,16
24497 e	Gesamt	3,27	108,30	0,32	Modern		-24,23	0,08
26788 h	KWF	9,42	110,78	0,42	Modern		-22,68	0,27
26788 j	KWF(CaCl ₂)	5,93	111,35	0,56	Modern		-22,45	0,26
<u>Sw-Horizont</u>								
24498 a	KWF	4,17	84,44	1,34	1360	130	-26,86	0,23
24498 b	HWE	2,58	93,40	0,39	550	35	-25,23	0,18
24498 c	PY	0,98	105,68	0,77	Modern		-34,41	0,17
24498 d	Unlöslich	0,26	102,05	0,45	Modern		-26,29	0,14
24498 e	Gesamt	0,73	101,00	0,51	Modern		-25,20	0,06

Tab. 5: C-, ^{14}C - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte der Fraktionen des modifizierten sequentiellen Extraktionsverfahrens I für das Maisprofil in Rotthalmünster (Beprobung 2005)

KIA-Nr	Fraktion	C-Gehalt [%]	^{14}C [pMC]	±	^{14}C -Alter [Jahre BP]	±	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	±
<u>Ap1-M-Horizont</u>								
27376 a	Gesamt	1,44	105,42	0,31	Modern		-18,92	0,05
27376 b	KWF	6,15	108,32	1,14	Modern		-22,36	0,16
27376 c	PY	2,03	108,42	0,29	Modern		-22,52	0,28
27376 d	Filter	0,49	104,13	0,29	Modern		-20,02	0,16
27376 e	Unlöslich	0,90	106,50	0,34	Modern		-23,75	0,21
<u>Ap2-M-Horizont</u>								
27377 a	Gesamt	1,32	106,09	0,31	Modern		-21,52	0,07
27377 b	KWF	4,65	102,50	0,99	Modern		-20,65	0,52
27377 c	PY	1,97	107,90	0,29	Modern		-23,93	0,16
27377 d	Filter	0,53	104,26	0,35	Modern		-19,51	0,06
27377 e	Unlöslich	0,88	105,35	0,30	Modern		-18,61	0,03
<u>Übergang Ap2-M- zu (Sw)-M-Horizont</u>								
27378 a	Gesamt	0,82	103,09	0,28	Modern		-22,95	0,06
27378 b	KWF	8,08	103,91	0,82	Modern		-24,35	0,20
27378 c	PY	1,39	103,90	0,38	Modern		-25,85	0,31
27378 d	Filter	0,23	99,40	0,49	50	40	-21,02	0,34
27378 e	Unlöslich	0,55	99,11	0,34	70	30	-22,32	0,21
<u>(Sw)-M-Horizont</u>								
27379 a	Gesamt	0,45	89,46	0,38	895	35	-26,24	0,20
27379 b	KWF	1,56	90,51	0,38	800	35	-29,32	0,31
27379 c	PY	0,75	94,35	0,52	470	45	-32,37	0,39
27379 d	Filter	kein C						
27379 e	Unlöslich	0,25	82,92	0,47	1505	45	-25,22	0,28
<u>Übergang (Sw)-M- zu IISw-Horizont</u>								
27380	Gesamt	0,33	82,28	0,29	1570	30	-25,16	0,29
27380	KWF	2,47	89,44	1,17	900	110	-24,84	0,28
27380	PY	0,64	91,86	0,29	680	30	-23,51	0,13
27380	Filter	kein C						
27380	Unlöslich	0,21	80,08	0,44	1785	45	-24,39	0,17
<u>IISw-Horizont</u>								
27381 a	Gesamt	0,16	26,86	0,79	10560	240	-30,34	0,36
27381 b	KWF	0,56	47,72	0,84	5940	140	-27,04	0,31
27381 c	PY	0,22	30,88	1,07	9440	280	-25,23	0,30
27381 d	Filter	0,04	74,73	1,04	2340	110	-29,21	0,72
27381 e	Unlöslich	0,11	24,07	0,19	11440	60	-24,45	0,11
<u>IISd-Horizont</u>								
27382 a	Gesamt	0,16	27,56	0,16	10350	50	-25,14	0,13
27382 b	KWF	0,66	45,35	3,11	6350	570	-29,13	0,34
27382 c	PY	0,29	39,42	0,44	7480	90	-26,87	0,11
27382 d	Filter	kein C						
27382 e	Unlöslich	0,12	22,05	0,15	12150	55	-23,56	0,12

Tab. 6: C-, ^{14}C - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte der Dichte- und Größenfraktionen von wasserstabilen Aggregaten aus dem Ap-M-Horizont der Mais- und Weizenfläche in Rotthalmünster (Beprobung 2002)

KIA-Nr	Fraktion	C-Gehalt [%]	^{14}C [pMC]	±	^{14}C -Alter [Jahre BP]	±	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	±
<u>Mais, Aggregate > 2 mm</u>								
24093	oPOM _{< 1,6g}	20,77	102,19	1,35	Modern		-20,93	0,21
24094	oPOM _{1,6-2g}	23,29	107,64	0,35	Modern		-16,08	0,08
24116	fPOM	29,18	109,39	0,31	Modern		-14,72	0,12
24096	Mineral _{> 53µm}	1,77	109,76	0,28	Modern		-15,78	0,32
24095	Mineral _{< 53µm}	1,07	106,76	0,39	Modern		-21,86	0,19
<u>Mais, Aggregate 1 - 2 mm</u>								
24098	oPOM _{< 1,6g}	kein C						
24099	oPOM _{1,6-2g}	20,73	108,16	0,39	Modern		-17,31	0,14
24097	fPOM	26,73	109,04	0,43	Modern		-13,63	0,15
24100	Mineral _{> 53µm}	1,11	99,14	0,31	70	25	-19,58	0,13
24101	Mineral _{< 53µm}	0,38	104,78	0,40	Modern		-21,29	0,07
<u>Mais, Aggregate 250 - 1000 µm</u>								
24103	oPOM _{< 1,6g}	30,00	91,68	2,48	700	220	-24,87	0,30
24104	oPOM _{1,6-2g}	38,33	110,16	1,46	Modern		-22,57	0,18
24102	fPOM	29,39	115,01	0,47	Modern		-19,63	0,09
24105	Mineral _{> 53µm}	1,24	108,15	0,34	Modern		-16,94	0,13
24106	Mineral _{< 53µm}	0,19	107,71	0,72	Modern		-29,53	0,25
<u>Mais, Aggregate 53 - 250 µm</u>								
24108	oPOM _{< 1,6g}	55,17	96,08	1,36	320	115	-21,69	0,13
24109	oPOM _{1,6-2g}	17,01	107,39	0,29	Modern		-21,66	0,17
24107	fPOM	57,50	91,24	1,41	740	130	-22,12	0,28
24110	Mineral _{> 53µm}	0,64	108,52	0,31	Modern		-17,68	0,13
24111	Mineral _{< 53µm}	1,30	105,97	0,36	Modern		-21,39	0,15
<u>Mais, Aggregate < 53 µm</u>								
24113	oPOM _{< 1,6g}	kein C						
24114	oPOM _{1,6-2g}	23,36	102,13	0,31	Modern		-26,55	0,21
24115	Mineral _{< 53µm}	0,70	105,95	0,33	Modern		-24,25	0,10
<u>Weizen, Aggregate > 2 mm</u>								
24118	oPOM _{< 1,6g}	kein C						
24119	oPOM _{1,6-2g}	17,89	101,62	0,31	Modern		-25,66	0,21
24117	fPOM	24,63	106,97	0,30	Modern		-26,90	0,06
24120	Mineral _{> 53µm}	2,77	103,75	0,28	Modern		-26,98	0,09
24121	Mineral _{< 53µm}	1,19	102,43	0,30	Modern		-27,22	0,13
<u>Weizen, Aggregate 1 - 2 mm</u>								
24123	oPOM _{< 1,6g}	kein C						
24124	oPOM _{1,6-2g}	9,56	106,98	0,56	Modern		-31,74	0,14
24122	fPOM	20,03	81,48	0,25	1645	25	-26,29	0,25
24125	Mineral _{> 53µm}	1,34	103,16	0,32	Modern		-27,87	0,11
24126	Mineral _{< 53µm}	1,12	107,50	0,30	Modern		-26,29	0,22

Fortsetzung Tab. 6:

KIA-Nr	Fraktion	C-Gehalt [%]	¹⁴ C [pMC]	±	¹⁴ C-Alter [Jahre BP]	±	δ ¹³ C [‰]	±
<u>Weizen, Aggregate 250 - 1000 µm</u>								
24128	oPOM _{< 1,6g}	kein C						
24129	oPOM _{1,6-2g}	22,89	107,38	0,91	Modern		-27,96	0,27
24127	fPOM	kein C						
24130	Mineral _{> 53µm}	1,57	107,74	0,35	Modern		-27,87	0,18
24131	Mineral _{< 53µm}	0,93	121,39	0,29	Modern		-26,73	0,14
<u>Weizen, Aggregate 53 - 250 µm</u>								
24133	oPOM _{< 1,6g}	kein C						
24134	oPOM _{1,6-2g}	25,70	108,53	0,38	Modern		-26,87	0,11
24132	fPOM	23,75	89,09	1,90	930	175	-28,45	0,29
24135	Mineral _{> 53µm}	0,57	107,88	0,38	Modern		-28,85	0,27
24136	Mineral _{< 53µm}	0,95	107,27	0,27	Modern		-27,06	0,25
<u>Weizen, Aggregate < 53 µm</u>								
24138	oPOM _{< 1,6g}	2,06	88,37	0,81	990	75	-32,00	0,47
24139	oPOM _{1,6-2g}	21,14	107,21	0,27	Modern		-27,57	0,24
24137	fPOM	kein C						
24140	Mineral _{< 53µm}	0,75	107,84	0,28	Modern		-26,59	0,29

Tab. 7: C-, ¹⁴C- und δ¹³C-Gehalte des Gesamtbodens für das Forstprofil in Rotthalmünster (Beprobung 2005)

KIA-Nr	Horizont / Tiefe	C-Gehalt [%]	¹⁴ C [pMC]	±	¹⁴ C-Alter [Jahre BP]	±	δ ¹³ C [‰]	±
29199	L	47,72	114,00	0,29	Modern		-30,18	0,14
29200	Of (9 - 7 cm)	48,98	117,09	0,29	Modern		-26,83	0,16
29210	Of (7 - 4 cm)	45,73	129,36	0,46	Modern		-27,78	0,28
29201	Oh	31,86	127,18	0,33	Modern		-25,47	0,94
29202	Ah (0 - 2 cm)	6,53	109,79	0,33	Modern		-23,58	0,33
29206	Sdw (30 - 40 cm)	0,29	89,43	0,27	900	25	-24,14	0,18

Tab. 8: C-, ^{14}C - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte von Fe-Mn-Konkretionen aus verschiedenen Horizonten des Mais-, Weizen- und Forstprofils in Rotthalmünster (Beprobungen 2004, 2005)

KIA-Nr	Horizont	Durchmesser [mm]	C-Gehalt [%]	^{14}C [pMC]	±	^{14}C -Alter [Jahre BP]	±	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	±
<u>Mais, Beprobung 2005</u>									
29727	Ap2-M	> 1	1,33	94,64	0,34	440	30	-19,77	0,19
25881	II Sw	> 1	0,35	16,37	0,22	14540	110	-26,16	0,26
31163	II Sw	< 1	0,53	11,11	0,17	17650	125	-25,55	0,07
28176	II Sd	> 1	0,63	5,48	0,25	23330	120	-26,05	0,09
31172	II Sd	< 1	0,31	12,87	0,19	16470	120	-27,62	0,15
<u>Mais, Beprobung 2004</u>									
31116	II Sd	> 1	0,60	15,52	0,25	14970	130	-27,43	0,14
<u>Weizen, Beprobung 2004</u>									
24435	(Sw)-M	> 1	0,53	72,82	0,40	2550	45	-25,20	0,23
<u>Forst, Beprobung 2005</u>									
31166	Sw	< 1	2,06	91,85	0,29	680	25	-24,84	0,16
31165	Sdw (30-40 cm)	< 1	0,79	77,72	0,28	2025	30	-25,42	0,17
<u>Forst, Beprobung 2004</u>									
31164	Sw	< 1	1,4	89,13	0,28	925	25	-26,59	0,16

Tab. 9: C-, ^{14}C - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte der Kaltwasserextrakte nach dem sequentiellen Extraktionsverfahren I bei unterschiedlichen Filtergrößen für den Ap-M- und (Sw)-M-Horizont des Weizen- bzw. Maisprofils in Rotthalmünster (Beprobung 2004)

KIA-Nr	Filtergröße [µm]	C-Gehalt [%]	^{14}C [pMC]	±	^{14}C -Alter [Jahre BP]	±	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	±
<u>Weizen, Ap-M-Horizont</u>								
31067 a	0,45	15,53	108,97	0,62	Modern		-28,78	0,18
31067 b	1,00	12,16	110,33	0,35	Modern		-27,09	0,06
<u>Mais, (Sw)-M-Horizont</u>								
31068 a	0,45	9,26	108,23	0,77	Modern		-25,48	0,78
31068 b	1,00	8,04	107,56	0,47	Modern		-27,81	0,60

Tab. 10: C-, ^{14}C - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte des Bodens nach partieller Dichttrennung und/oder chemischer Entfernung der OBS für Ober- und Unterbodenproben des Maisprofils in Rotthalmünster (Beprobung 2002) sowie für die Oberbodenprobe des Maisprofils in Halle/Saale (Beprobung 2000)

KIA-Nr	Behandlung	C-Gehalt [%]	^{14}C [pMC]	±	^{14}C -Alter [Jahre BP]	±	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	±
<u>Rotthalmünster, 0 - 30 cm Tiefe</u>								
28036	Dichttrennung	1,05	106,50	0,30	Modern		-23,04	0,18
28039	H ₂ O ₂	0,10	35,84	0,21	8245	50	-26,01	0,21
28042	Na ₂ S ₂ O ₈	0,12	28,08	0,21	10200	60	-27,92	0,33
28045	Hydrolyse	0,17	70,77	0,25	2780	30	-27,22	0,13
28048	NaOCl	0,16	87,09	0,27	1110	25	-28,66	0,16
28051	NaOCl+HF	0,36	75,33	0,29	2275	30	-25,29	0,29
<u>Rotthalmünster, 30 - 45 cm Tiefe</u>								
28037	Dichttrennung	0,61	97,48	0,27	205	20	-23,92	0,17
28040	H ₂ O ₂	0,09	31,31	0,22	9330	55	-27,58	0,21
28043	Na ₂ S ₂ O ₈	0,11	26,53	0,23	10660	70	-29,11	0,13
28046	Hydrolyse	0,10	57,43	0,27	4455	40	-32,63	0,19
28049	NaOCl	0,11	73,41	0,29	2485	30	-28,46	0,24
28052	NaOCl+HF	0,23	60,51	0,26	4040	35	-30,47	0,44
<u>Halle, 0 - 20 cm</u>								
29686	ohne	1,06	52,03	0,27	5250	40	-28,12	0,29
28038	Dichttrennung	0,64	64,85	0,26	3480	35	-23,03	0,25
28041	H ₂ O ₂	0,14	18,60	0,19	13510	85	-27,34	0,20
29683	H ₂ O ₂ *	0,39	12,59	0,12	16645	80	-22,06	0,11
28044	Na ₂ S ₂ O ₈	0,15	20,88	0,22	12580	90	-26,59	0,24
29684	Na ₂ S ₂ O ₈ *	0,30	13,31	0,13	16200	80	-23,44	0,08
28047	Hydrolyse	0,13	33,59	0,24	8760	60	-28,28	0,17
28050	NaOCl	0,18	49,50	0,23	5650	40	-25,49	0,23
28053	NaOCl+HF	0,23	43,25	0,27	6735	50	-33,14	0,49

* ohne vorherige Dichttrennung

Tab. 11: C-, ^{14}C - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte des Gesamtbodens der Grünlandfläche in Halle/Saale

KIA-Nr	Tiefe [cm]	C-Gehalt [%]	^{14}C [pMC]	±	^{14}C -Alter [Jahre BP]	±	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	±
28862	0 - 10	3,42	91,52	0,25	710	20	-25,37	0,06
28863	10 - 20	2,94	84,33	0,24	1370	25	-26,56	0,18
28864	20 - 30	2,08	70,15	0,23	2850	30	-24,76	0,10
28865	30 - 40	1,49	78,05	0,28	1990	30	-25,26	0,12
28866	40 - 50	1,51	65,54	0,25	3395	30	-26,40	0,13
28867	50 - 60	1,25	69,95	0,28	2870	30	-26,72	0,09
28868	60 - 100	0,93	72,71	0,35	2560	40	-29,48	0,15

Tab. 12: C-, ^{14}C - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte der entkoteten Regenwürmer (*Aporrectodea caliginosa*) von der Maisfläche in Haale/Saale

KIA-Nr	Stadium	C-Gehalt [%]	^{14}C [pMC]	±	^{14}C -Alter [Jahre BP]	±	$\delta^{13}\text{C}$ [‰] ¹	±
30158	adult	43,36	107,02	0,41	Modern		-18,23	0,05
30159	juvenil	47,51	104,61	0,36	Modern		-15,83	0,05

¹ abweichend bestimmt mit konventioneller IR-MS

Tab. 13: C-, ^{14}C - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte von Kaltwasserextrakten (KWF) nach dem modifizierten sequentiellen Extraktionsverfahren I sowie entsprechender DOM-Proben bei unterschiedlicher Bewirtschaftung am Standort Bad Lauchstädt

KIA-Nr	Typ	C-Gehalt [%]	^{14}C [pMC]	±	^{14}C -Alter [Jahre BP]	±	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	±
<u>Fruchtwechsel, 30 - 45 cm Tiefe</u>								
31065 a	KWF	6,89	91,97	0,46	670	40	-29,57	0,28
31065 b	DOM	0,80	91,42	0,55	720	50	-27,48	0,39
<u>Schwarzbrache, 30 - 45 cm Tiefe</u>								
31066 a	KWF	5,7	87,74	0,48	1050	45	-29,36	0,36
<u>Schwarzbrache, 90 cm Tiefe</u>								
31066 b	DOM	0,21	67,25	0,91	3190	110	-20,58	0,26

Tab. 14: C-, ^{14}C - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte der Humin- und Huminsäurefraktion von verkohlten Makroresten der Maisfläche in Rotthalmünster (Beprobung 2004) und des Forststandortes in Waldstein

KIA-Nr	Fraktion	C-Gehalt [%]	^{14}C [pMC]	±	^{14}C -Alter [Jahre BP]	±	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	±
<u>Rotthalmünster, (Sw)-M-Horizont</u>								
25868	Humin	67,97	97,23	0,21	225	20	-22,12	0,14
25868 II	Huminsäure	39,13	97,51	0,29	200	25	-23,61	0,06
<u>Waldstein, Bh-Horizont</u>								
31113	Humin	42,56	92,4	0,27	635	25	-25,78	0,09
<u>Waldstein, Bv-Cv-Horizont</u>								
31114	Humin	41,30	69,68	0,25	2900	30	-23,63	0,09
31405	Humin	20,91	31,61	0,19	9250	50	-29,60	0,28
31405 II	Huminsäure	3,36	31,53	0,59	9270	150	-25,43	0,34

Tab. 15: C-, ^{14}C - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte von Partikelgrößenfraktionen der Forststandorte in Rotthalmünster (Beprobung 2005) und Steinkreuz

KIA-Nr	Fraktion	C-Gehalt [%]	^{14}C [pMC]	±	^{14}C -Alter [Jahre BP]	±	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	±
<u>Steinkreuz, Ah-Horizont, 1 - 2,5 cm Tiefe</u>								
30122	gS+mS	15,77	116,16	0,27	Modern		-27,73	0,21
30123	fS	7,05	115,61	0,28	Modern		-26,84	0,09
30124	U	1,21	115,18	0,33	Modern		-28,39	0,16
30125	T	18,33	112,26	0,27	Modern		-27,53	0,11
30131	Spülwasser	0,11	115,03	0,37	Modern		-21,18	0,13
<u>Steinkreuz, Sw-Bv-Horizont, 26 - 39 cm Tiefe</u>								
30126	gS+mS	0,41	97,20	0,33	230	30	-28,17	0,09
30127	fS	0,28	92,53	0,28	625	25	-26,91	0,10
30128	U	0,81	95,81	0,27	345	25	-26,99	0,07
30129	T	2,84	96,88	0,31	255	25	-26,13	0,18
30130	Spülwasser	kein C						
<u>Rotthalmünster, Ah-Horizont, 0 - 2 cm Tiefe</u>								
30132	gS+mS	14,72	112,91	0,32	Modern		-25,19	0,10
30133	fS	13,79	109,21	0,33	Modern		-26,22	0,23
30134	U	8,93	108,12	0,29	Modern		-26,44	0,12
30135	T	13,04	109,42	0,39	Modern		-25,32	0,15
30136	Spülwasser	Probe verloren bei der Aufbereitung						
<u>Rotthalmünster, Sdw-Horizont, 30 - 40 cm Tiefe</u>								
30137	gS+mS	1,45	82,68	0,26	1530	25	-25,32	0,15
30138	fS	0,25	84,77	0,34	1330	30	-27,39	0,11
30139	U	0,25	86,30	0,39	1185	35	-24,61	0,25
30140	T	0,86	89,50	0,30	890	30	-26,71	0,10
30141	Spülwasser	0,20	84,58	0,82	1345	80	-21,52	0,35

Tab. 16: pH-Werte und Gehalte an dithionitlöslichem Fe und Al der Forststandorte in Rotthalmünster (Beprobung 2004) und Waldstein sowie des Maisprofils in Rotthalmünster (Beprobung 2005)

KIA-Nr	Horizont	pH(CaCl ₂)	Fe _d [g kg ⁻¹]	Al _d [g kg ⁻¹]
<u>Rotthalmünster, Forst</u>				
24494	L	3,60	n.b.	n.b.
24495	Of	2,75	n.b.	n.b.
24496	Oh	2,42	n.b.	n.b.
24497	Ah	2,93	n.b.	n.b.
24498	Sw	3,40	n.b.	n.b.
<u>Rotthalmünster, Maisfläche</u>				
27376	Ap1-M	6,75	10,5	1,0
27377	Ap2-M	6,86	9,6	0,9
27378	Übergang Ap2-M zu (Sw)-M	6,75	11,7	1,2
27379	(Sw)-M	6,7	13,2	1,4
27380	Übergang (Sw)-M zu IISw	6,60	16,4	1,8
27381	IISw	6,59	13,9	1,6
27382	IISd	6,27	17,3	1,8
<u>Waldstein</u>				
27231	L	3,58	n.b.	n.b.
27232	Of	3,10	n.b.	n.b.
27233	Oh	2,37	n.b.	n.b.
27234	Ahe	2,70	11,5	2,5
27235	Übergang Ahe zu Bh	2,95	19,1	3,6
27236	Bh	3,12	16,7	3,8
27237	Übergang Bh zu Bhs	3,25	25,9	5,7
27238	Bhs	3,72	30,2	11,2
27239	Übergang Bhs zu BvCv	3,94	13,8	13,4
27240	BvCv	4,00	9,7	9,3
27241	IICv	4,09	9,2	7,9

n.b. nicht bestimmt

Tab. 17: C-, ^{14}C - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte der Fraktionen des modifizierten sequentiellen Extraktionsverfahrens I für das Forstprofil in Waldstein

KIA-Nr	Fraktion	C-Gehalt [%]	^{14}C [pMC]	±	^{14}C -Alter [Jahre BP]	±	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	±
<u>L-Horizont</u>								
27231 a	Gesamt	52,47	110,55	0,28	Modern		-25,10	0,19
27231 b	KWF	38,07	109,76	0,27	Modern		-23,63	0,16
27231 c	PY	11,47	110,96	0,29	Modern		-25,73	0,10
27231 d	Filter	3,49	109,40	0,27	Modern		-26,53	0,16
27231 e	Unlöslich	47,77	107,94	0,27	Modern		-24,38	0,36
<u>Of-Horizont</u>								
27232 a	Gesamt	45,77	122,33	0,29	Modern		-25,71	0,12
27232 b	KWF	37,23	120,36	0,35	Modern		-23,3	0,22
27232 c	PY	6,82	121,06	0,36	Modern		-26,46	0,13
27232 d	Filter	6,59	118,15	0,29	Modern		-26,68	0,25
27232 e	Unlöslich	41,67	114,77	0,28	Modern		-24,74	0,16
<u>Oh-Horizont</u>								
27233 a	Gesamt	23,03	101,07	0,28	Modern		-25,11	0,20
27233 b	KWF	46,07	108,50	0,30	Modern		-27,17	0,10
27233 c	PY	8,43	105,10	0,29	Modern		-27,62	0,11
27233 d	Filter	1,74	100,11	0,38	Modern		-23,03	0,35
27233 e	Unlöslich	30,75	100,87	0,29	Modern		-29,67	0,43
<u>Ahe-Horizont</u>								
27234 a	Gesamt	6,47	98,81	0,29	95	25	-28,41	0,11
27234 b	KWF	41,3	107,45	0,31	Modern		-24,11	0,15
27234 c	PY	9,45	102,72	0,32	Modern		-26,14	0,27
27234 d	Filter	0,29	66,23	0,35	3310	45	-32,71	0,25
27234 e	Unlöslich	5,32	103,88	0,44	Modern		-20,46	0,09
<u>Übergang Ahe- zu Bh-Horizont</u>								
27235 a	Gesamt	4,92	95,73	0,33	350	30	-25,71	0,23
27235 b	KWF	40,14	103,89	0,33	Modern		-26,36	0,15
27235 c	PY	6,81	99,37	0,29	50	25	-25,32	0,11
27235 d	Filter	1,1	95,71	0,26	350	20	-25,75	0,11
27235 e	Unlöslich	3,77	92,79	0,27	600	25	-25,28	0,13
<u>Bh-Horizont</u>								
27236 a	Gesamt	3,56	94,46	0,32	460	30	-28,34	0,19
27236 b	KWF	27,19	103,52	0,32	Modern		-24,31	0,19
27236 c	PY	7,80	97,49	0,40	205	35	-24,01	0,13
27236 d	Filter	0,16	93,02	0,46	580	40	-30,44	0,18
27236 e	Unlöslich	2,87	89,86	0,26	860	25	-27,00	0,10
<u>Übergang Bh- zu Bhs-Horizont</u>								
27237 a	Gesamt	5,08	92,24	0,35	650	30	-25,25	0,07
27237 b	KWF	38,33	101,91	0,29	Modern		-24,32	0,18
27237 c	PY	7,71	97,98	0,25	165	20	-24,03	0,11
27237 d	Filter	1,32	96,01	0,28	330	25	-26,52	0,16
27237 e	Unlöslich	2,82	91,77	0,36	690	30	-28,13	0,23

Fortsetzung Tab. 17:

KIA-Nr	Fraktion	C-Gehalt [%]	¹⁴ C [pMC]	±	¹⁴ C-Alter [Jahre BP]	±	δ ¹³ C [‰]	±
<u>Bhs-Horizont</u>								
27238 a	Gesamt	4,19	90,71	0,26	785	25	-24,45	0,11
27238 b	KWF	25,74	101,13	0,52	Modern		-27,82	0,20
27238 c	PY	10,10	94,07	0,23	490	20	-26,88	0,25
27238 d	Filter	0,20	90,28	0,43	820	40	-27,72	0,09
27238 e	Unlöslich	2,78	89,43	0,38	900	35	-26,13	0,14
<u>Übergang Bhs- zu Bv-Cv-Horizont</u>								
27239 a	Gesamt	2,87	87,64	0,25	1060	25	-25,48	0,11
27239 b	KWF	14,73	98,45	0,34	125	30	-27,66	0,11
27239 c	PY	5,17	90,56	0,29	800	30	-24,67	0,09
27239 d	Filter	0,85	77,80	0,24	2020	25	-25,9	0,20
27239 e	Unlöslich	2,21	86,60	0,26	1160	25	-23,61	0,17
<u>Bv-Cv-Horizont</u>								
27240 a	Gesamt	1,77	87,33	0,27	1090	25	-25,57	0,33
27240 b	KWF	16,20	92,60	1,43	620	125	-23,27	1,03
27240 c	PY	5,65	88,15	0,24	1015	25	-25,58	0,20
27240 d	Filter	0,10	82,87	0,56	1510	55	-26,25	0,18
27240 e	Unlöslich	0,87	83,52	0,23	1450	25	-25,07	0,13
<u>IICv-Horizont</u>								
27241 a	Gesamt	1,15	83,65	0,22	1435	25	-23,20	0,05
27241 b	KWF	23,43	94,90	0,51	420	45	-27,68	0,12
27241 c	PY	3,80	86,58	0,26	1160	25	-26,31	0,08
27241 d	Filter	0,07	82,12	0,73	1580	70	-29,71	0,19
27241 e	Unlöslich	0,47	79,61	0,27	1830	30	-23,35	0,09

Tab. 18: C-, ^{14}C - und $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte des Gesamtbodens für das Forstprofil in Steinkreuz

KIA-Nr	Horizont / Tiefeabschnitt	C-Gehalt [%]	^{14}C [pMC]	\pm	^{14}C -Alter [Jahre BP]	\pm	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	\pm	pH (CaCl ₂)
27175	L	50,72	108,47	0,31	Modern	0,12	-27,68	0,12	4,44
27176	Of	32,50	111,89	0,35	Modern	0,24	-28,20	0,24	4,48
27243	Übergang Of zu Ah	10,12	112,44	0,30	Modern	0,17	-27,81	0,17	3,74
27180	Ah (0,2 - 2,5 cm)	6,22	112,17	0,35	Modern	0,42	-28,06	0,42	3,54
27181	Ah (2,5 - 5 cm)	5,53	108,63	0,41	Modern	0,48	-29,81	0,48	3,45
27182	Übergang Ah zu Bv	2,62	104,30	0,33	Modern	0,81	-22,00	0,81	3,44
27183	Bv (6 - 9 cm)	1,79	102,78	0,29	Modern	0,35	-26,79	0,35	3,52
27184	Bv (9 - 12 cm)	1,58	101,32	0,37	Modern	0,15	-28,19	0,15	3,59
27185	Übergang B zu Sw-Bv	2,41	101,83	0,32	Modern	0,36	-29,99	0,36	3,69
27186	Sw-Bv (14-26 cm)	1,26	100,02	0,25	Modern	0,07	-26,05	0,07	3,85
27187	SwBv (26-39 cm)	0,62	95,00	0,26	410	0,12	-23,98	0,12	3,94
27188	Übergang Sw-Bv zu IICv	0,50	93,40	0,23	550	0,14	-23,45	0,14	3,92
27189	IICv	0,21	85,08	0,25	1300	0,06	-24,42	0,06	4,08

Tab. 19: C-, ¹⁴C- und δ¹³C-Gehalte sowie die Gehalte an Fe und Al der kolloidalen und der gelösten Fraktion des Kaltwasser-extrakts nach dem modifizierten sequentiellen Extraktionsverfahren I für Ah-Hoizontproben der Forststandorte Rothalmünster (Beprobung 2005) und Steinkreuz

KIA-Nr	Fraktion	C-Gehalt [%]	¹⁴ C [pMC]	±	¹⁴ C-Alter [Jahre BP]	±	δ ¹³ C [‰]	±	Fe [Mas-% TS]	Al [Mas-% TS]
31408	kolloidal	1,89	109,52	0,49	Modern	0,18	-27,12	0,18	2,64	7,19
31407	gelöst	41,16	116,73	0,31	Modern	0,26	-27,02	0,26	1,41	1,83
					<u>Steinkreuz</u>					
31410	kolloidal	19,81	109,48	0,37	Modern	0,10	-27,86	0,10	2,42	6,29
31409	gelöst	28,51	117,95	0,35	Modern	0,18	-27,15	0,18	0,58	0,79

Rothalmünster