

Integrated Monitoring Programm
an der
Meßstelle Forellenbach
im
Nationalpark Bayerischer Wald

Förderkennzeichen 351 01 012

**Hydrochemische Trends
und
Versauerungsmechanismen
im Forellenbachgebiet**

von

Burkhard Beudert und Wilhelm Breit

Nationalparkverwaltung Bayerischer Wald
Sachgebiet IV

Im Auftrag des
Umweltbundesamtes

Juni 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Standorte und Methoden	5
2.1	Dauerbeobachtungsflächen	7
2.2	Methoden	9
2.2.1	Messung und Probenahme	9
2.2.2	Probenaufbereitung und Analyse	10
2.2.3	Berechnungen	11
2.2.4	Statistik	14
3	Ergebnisse	15
3.1	Stoffdeposition	15
3.2	Bodenversauerung	18
3.2.1	Anthropogene Störung	18
3.2.2	Natürliche Störungen	24
3.3	Fließgewässerversauerung	31
3.3.1	Stoffliche Trends im Vorfluter	31
3.3.2	Episodische Gewässerversauerung und ihre Mechanismen	33
3.3.3	Saisonalität der episodischen Gewässerversauerung	37
3.3.4	Stoffbilanzen für das Einzugsgebiet	38
4	Diskussion	39
5	Zusammenfassung	44
	Literaturverzeichnis	45
	Anhang	49

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1:	Wasser - und Salz - pH, effektive Austauschkapazität (meq/kg) und Sättigung (%) des Austauschers mit Schwermetallen und Basenkationen (BS) im Feinbodenmaterial von sauren Braunerden bis Podsol - Braunerden.	5
Tab. 2:	Waldwachstumskundliche Kenngrößen des Buchenbestandes B1.	7
Tab. 3:	Waldwachstumskundliche Kenngrößen des Baumbestandes F1 (50).	7
Tab. 4:	Elementvorräte (kmol/ha) im Fichtenbestand (1995) und im Boden (1990) auf der Dauerbeobachtungsfläche F1.....	8
Tab. 5:	Trendfunktionen der Stoffdeposition mit dem Freilandniederschlag (ND), dem Bestandesniederschlag unter Fichte F4 und Buche B1 und auf der Fläche F1, deren Fichtenaltbestand 1997 vollständig abgestorben war.	15
Tab. 6:	Jahressummen des Niederschlags (N in mm) und der Stoffdeposition (eq/ha) mit dem Freilandniederschlag (ND) und dem Bestandesniederschlag unter Buche (B1) und Fichte (F4).	16
Tab. 7:	Mediane der Stoffkonzentrationen im Bodensickerwasser verschiedener Tiefen unter Buche (B1).....	19
Tab. 8:	Rangkorrelative Zusammenhänge der Stoffkonzentrationen im Bodensickerwasser (0 cm, 40 cm Tiefe) unter Buche im Bestand B1 für die hydrologischen Jahre 1993 bis 2009.	20
Tab. 9:	Mediane der Stoffkonzentrationen im Bodensickerwasser verschiedener Tiefen unter Fichte F1.	25
Tab. 10:	Jahressummen des Abflusses (A) und Stoffausträge aus dem Forellenbachgebiet am Pegel Schachtenau.	31

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1:	Klimatisch - hydrologische Kennzeichnung des Untersuchungsgebietes.....	6
Abb. 2:	Gewichtete Jahresmittel der Stoffkonzentrationen im Freilandniederschlag und im Bestandesniederschlag unter Buche und Fichte.	17
Abb. 3:	Jahresmediane der Stoffkonzentrationen im Bodenwasser (40 cm und 100 cm Tiefe) unter Buche im Bestand B1.	18
Abb. 4:	Zusammenhang zwischen den Al^{3+} - und SO_4^{2-} - Konzentrationen ($\mu eq/l$) im Bodensickerwasser (40 cm, 100 cm Tiefe) unter Buche im Bestand B1.	20
Abb. 5:	Ionenaktivitätsprodukt für Jurbanit ($pAl + pOH + pSO_4$) im Bodensickerwasser unter Buche (40 cm, 100 cmTiefe) und Sättigungsindex $SI = \log(IAP/K_L)$ für $K_L = 10^{-17.8}$	22
Abb. 6:	Stoffbilanzen für den Buchenbestand B1 für SO_4^{2-} und für die Summe aus K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} (BC) in keq/ha	23
Abb. 7:	Jahresmediane der Stoffkonzentrationen im Bodenwasser unter Fichte	24
Abb. 8:	Zusammenhang zwischen den Al^{3+} - Konzentrationen und den SO_4^{2-} - (oben) bzw. NO_3^- - Konzentrationen (unten) im Bodensickerwasser unter Fichte (40 cm Tiefe).	27

Abb. 9: Mittlere Ionenaktivitätsprodukte für Jurbanit im Bodensickerwasser unter Fichte (40 cm, 100 cmTiefe) und Sättigungsindex $SI = \log(IAP/K_L)$ für $K_L = 10^{-17.8}$	28
Abb. 10: Stoffbilanzen für den Fichtenbestand F1 für SO_4^{2-} , NO_3^- , Al^{3+} und für BC (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) in keq/ha.	29
Abb. 11: Jahresmediane der Stoffkonzentrationen im Grundwasser der Station 2213000.	30
Abb. 12: Gewichtete Jahresmittel der Stoffkonzentrationen im Bachwasser	32
Abb. 13: pH - Werte in Tagesproben des Bachwassers am Pegel Schachtenau und Ionenaktivitätsprodukte für Jurbanit	33
Abb. 14: Jährliche lineare Regressionskoeffizienten b der Stoffkonzentrationen X auf den logarithmierten Abfluss Q (l/s) des Forellenbachs ($n \geq 52/a$).....	34
Abb. 15: Jährliche Rangkorrelationskoeffizienten r (SPEARMAN) der Konzentrationen (mg/l) von Al^{3+} auf NO_3^- , SO_4^{2-} und DOC im Wasser des Forellenbachs.	35
Abb. 16: Abflüsse und Stoffkonzentration im Verlauf von Sommerhochwässern der Jahre 2004, 2007 und 2010	36
Abb. 17: Mittlere Monatssummen (mm) des Gebietsabflusses (A) am Pegel Schachtenau und abflussgewichtete Monatsmittelwerte der ANC ($\mu eq/l$) im Forellenbach	37
Abb. 18: Stoffbilanzen für das Einzugsgebiet für SO_4^{2-} , DIN und für die Summe aus K^+ , Ca^{2+} + Mg^{2+} (BC) in keq/ha.....	38

1 Einleitung

Seit 1990 sind die SO₂ - Emissionen der Bundesrepublik Deutschland um mehr als 90% zurückgegangen, die NO_x - Emissionen um etwa 50% (UBA 2010). Die im Vorderen Bayerischen Wald gelegene Messstelle Brotjacklriegl (1016 m ü. NN) des UBA - Messnetzes gemessenen SO₂ - Immissionen variierten zwischen 1976 und 1986 von 9 bis 12 µg/m³ und waren bereits ab dem Jahr 1991 auf deutlich unter 5 µg/m³ gesunken (UBA 2011).

Die Messungen im UNECE Integrierten Ökosystemmonitoring am Forellenbach wurden 1990 aufgenommen und erfassen Immissionen überwiegend aus dem Ferntransport, welche nach Einführung gesetzlicher Regelwerke und Abschluss internationaler Verträge gegenüber den Jahrzehnten davor drastisch reduziert sind. Die aktuell hier gemessenen Immissionen liegen für SO₂ seit 2000 bei $\leq 2\mu\text{g}/\text{m}^3$ und für NO₂ seit 2004 bei $\leq 5\mu\text{g}/\text{m}^3$ und können hinsichtlich direkter Wirkungen auf Pflanzen als unbedenklich eingestuft werden, zumal selbst die maximalen Konzentrationswerte weit unterhalb der Grenzwerte für den Schutz der Vegetation und der menschlichen Gesundheit liegen (UBA 2010).

Neben den Wirkungen über den Luftpfad wie die Herabsetzung der Frosthärte (WENTZEL 1997) und der Vergilbung älter Nadeln (SLOVIK et al. 2001), die bis 1995 im Untersuchungsgebiet beobachtet wurde, waren der Eintrag von sauren Depositionen in den Boden, die Freisetzung von schädlichen Aluminiumionen ins Bodenwasser und die Auswaschung von basisch wirkenden Kationen die maßgeblichen Beeinträchtigungen ökosystemarer Funktionen im terrestrischen Teil des Einzugsgebiets (BEUDERT und BREIT 2004). Die bei Hochwässern mit dem Bodenwasser eingetragenen Säureäquivalente und Aluminiumionen belasteten auch die Biozönosen des Vorfluters, der wie die meisten Fließgewässer des ostbayerischen Raums episodisch starker Versauerung unterliegen kann (FISCHER - SCHERL et al. 1988).

Ein Teil der eingetragenen Säureäquivalente wurde in den Jahrzehnten vor 1990 vorübergehend dadurch biochemisch unwirksam gemacht, dass sie in der Festsubstanz der Böden zurückgehalten wurden. Der Abbau dieses Speichers ist, unabhängig vom Mechanismus der Speicherung, ein säureliefernder Prozess (NORDSTROM 1982), der letztlich die Wirkungszeit saurer Depositionen deutlich verlängern kann.

In den nachfolgenden Ausführungen werden die Veränderungen im Chemismus des Wassers bei der Passage vom Freilandniederschlag bis zum Verlassen des Einzugsgebiets mit dem Vorfluter am Pegel Schachtenau dargestellt und im Hinblick auf gerichtete Veränderungen seit Anfang der 1990er Jahre analysiert. Dabei werden die Prozesse und Kontrollen der Ver- und Entsäuerung untersucht, die im Buchenwald maßgeblich durch die Veränderungen im Depositionsregime getrieben werden. Im abgestorbenen und sich derzeit verjüngenden Fichtenbestand überlagern jedoch natürliche Prozesse die Erholung von anthropogener Versauerung.

Die Veränderungen der Stoffbilanzen auf der Bestandes- und Einzugsgebietskala über die letzten 20 Jahren spiegeln diese Prozesse wider. Das Hauptaugenmerk gilt dem Wandel der hydrochemischen Dynamik des Forellenbachs als Reaktion auf Veränderungen in den anthropogenen und natürlichen Störungsregimen.

2 Standorte und Methoden

Das Forellenbachgebiet ist ein 0.69 km² großer Geländeausschnitt des Rachel - Lusen - Zuges im Nationalpark Bayerischer Wald (Lkr. Freyung - Grafenau, Bayern). Dieses repräsentative Flächentranssekt von den Hochlagen (1292 m ü. NN) bis in die Talungen (787 m ü. NN) war 1990 zu über 95 % mit montanen Bergmischwäldern (30 % Buche) und kältebedingt reinen Fichtenwäldern der Tal- und Hochlagen bestockt. Es ist wie der Hauptkamm des Inneren Bayerischen Waldes nach SW - SSW exponiert und weist bei einer mittleren Hangneigung von 12 % eine mittlere Höhenlage von 870 m ü. NN auf.

Das Liegende des Untersuchungsgebietes besteht fast vollständig aus dem Älteren Finsterauer Kristallgranit, einem grobkörnigen Granit mit großen Kalifeldspateinsprenglingen. Oberhalb etwa 1050 m ü. NN bedeckt er als Blockstreu bzw. in Form von Blockmeeren die Oberfläche. Im Bereich des Periglazialgebietes unterhalb von etwa 1050 m ü. NN, wird der Granit von bis zu mehreren Metern mächtigen Soliflukationsdecken überlagert, die im größten Teil des Gebietes das Ausgangsmaterial der Bodenbildung sind.

Der dominierende Bodentyp (58% der Fläche) ist die saure (oligotrophe) Braunerde aus Soliflukationsmaterial. Braunerden sind in der Regel von sandig - lehmiger, z. T. schluffig - lehmiger Textur und 60 – 100 cm tief entwickelt; die Humusform ist unter Fichte meist Moder bis rohumusartiger Moder, unter Buche Moder. Sie sind in den steilen oberen Hanglagen, im Bereich der stark erodierten blockreichen Hangschuttdecken und dem anstehenden Granit mit Rohböden und Rankern in kleinräumigem Wechsel vergesellschaftet, denen in den Hochlagen Podsole bzw. Podsol - Braunerden von geringer Entwicklungstiefe folgen.

Die Böden (Stand 1990) sind deutlich versauert mit Werten zwischen pH_{H2O} 3.5 im Auflagehorizont und pH_{H2O} 4.4 im darunterliegenden Tiefenbereich, bei insgesamt geringer Variabilität (Tab. 1). Die pH_{KCl} als Indikator für das chemische Verhalten bei Salz- bzw. Säurestress (ULRICH 1981) liegen zwischen 2.8 (± 0.2) in der Auflage und 4.0 (± 0.1) im B - Horizont. Die effektive Austauschkapazität (Ak_e) beträgt in den Auflagehorizonten 271 (± 48) meq/kg Feinerde, im Mineralboden mit der Tiefe abnehmend von 127 (± 26) meq/kg bis 82 ± 20 meq/kg Feinerde. Die Basensättigung sinkt gleichsinnig von 27 (± 9) % in der organischen Auflage über 8 (± 3) % bis auf 4 (± 2) % im B - Horizont. Der Austauschkomplex ist im Auflagehumus zu 32 (± 20) % mit Al - Ionen gesättigt, im Mineralboden zu mehr als 60 (± 12) %. Eisenionen erreichen nur in den oberflächennahen Horizonten nennenswerte Anteile an der effektiven Austauschkapazität (4 – 7%). Der mineralische Oberboden befindet sich im Aluminium-/Eisenpufferbereich, der B - Horizont im Austauscher -/Aluminium - Pufferbereich.

Tab. 1:
Wasser - und Salz - pH, effektive Austauschkapazität (meq/kg) und Sättigung (%) des Austauschers mit Schwermetallen und Basenkationen (BS) im Feinbodenmaterial (Ø ± s) von sauren Braunerden bis Podsol - Braunerden. (nach BEUDERT et al. 1994, verändert)

	pH KCl	pH H ₂ O	Ak _e meq/k	Al %	Fe %	Mn %	BS %
Auflage (n=33)	2.8 0.2	3.5 0.2	271 48	32 20	4 3	1 1	27 9
0 - 5 cm (n=36)	3.1 0.3	3.8 0.3	127 26	64 12	7 4	1 1	8 3
5 - 45 cm (n=31)	4.0 0.1	4.5 0.2	82 20	62 12	1 1	1 1	4 2

Die klimatischen Bedingungen des Untersuchungsgebiets lassen sich anhand der Daten der Wetterstation Waldhäuser (945 m ü. NN, 1973 – 2002) durch niedrige Lufttemperaturen (5.6°C) und hohe Niederschläge (1390 mm/a) kennzeichnen. Für den Untersuchungszeitraum von 1992 bis 2009 lagen die mittlere Lufttemperatur bei $6.3 \pm 0.6 \text{ °C}$ und der mittlere Gebietsniederschlag (siehe Kap. 2.2.3) bei $1631 \pm 31 \text{ mm/a}$ (Abb. 1)

Weder für den Stationsniederschlag (1973 - 2009) noch für den Gebietsniederschlag (1992 - 2009) liegen signifikante Veränderungen in Verteilung und Menge vor.

Dagegen weisen die Lufttemperaturen zwischen 1973 und 2009 einen positiven Trend von 0.03 K/a für das hydrologische Jahr ($p < 0.01$) auf, für die Monate April und Mai von 0.10 K/a ($p < 0.001$) bzw. 0.06 K/a ($p < 0.01$). Der Untersuchungszeitraum ist trendfrei, wobei außer 1996 alle Jahresmittelwerte über dem langjährigen Mittel liegen.

Diese Erwärmung, die hauptsächlich in den 1990er Jahren bis etwa 2003 stattgefunden hat, dürfte zusammen mit der Häufung von Sturmwruschäden seit Beginn der 1990er Jahre die Massenentwicklung des Buchdruckers (*Ips typographus* L.) beschleunigt haben. Zwischen 1993 und 2009 stieg der Flächenanteil abgestorbener Fichtenbestände auf 65 % (Tab. 2, Anhang) an. Allein zwischen 1995 und 2001 nahm der Holzvorrat der Fichten um 51 % ab.

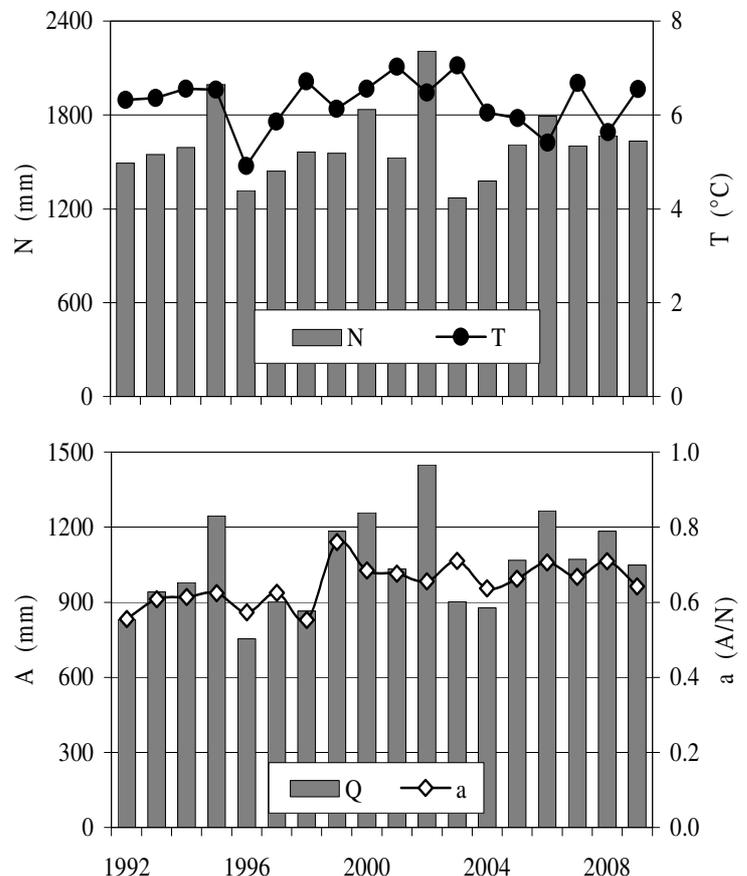


Abb. 1: Klimatisch-hydrologische Kennzeichnung des Untersuchungsgebietes
oben: Jahresmittel der Lufttemperatur (T) an der Station Waldhäuser (947 m ü. NN) und Jahressummen des Gebietsniederschlags (N)
unten: Jahressummen des Gebietsabflusses (A) am Pegel Schachtenau und jährliche Abflussquotienten ($a = A/N$)

Dieser Zusammenbruch der dominierenden Fichtenwälder führte zu deutlichen Veränderungen im Wasserhaushalt der betroffenen Bestände und des Forellenbachgebietes insgesamt. Maßgeblich ist zunächst der Verlust der Nadelbiomasse, die interzipierend und transpirierend große Mengen Niederschlagswasser in die Atmosphäre zurückbringt und den Abfluss reduziert. So sind die Gebietsabflüsse durch die verringerte Gebietsverdunstung seit 1999 deutlich erhöht, obwohl der Niederschlag selbst unverändert blieb (Abb. 1 unten). Der mittlere jährliche Abfluss, dargestellt als Anteil am Gebietsniederschlag ($a = A/N$) stieg von $59 \pm 3 \%$ (1992 – 1998) auf $68 \pm 4 \%$ (seit 1999) an, während die Gebietsverdunstung dementsprechend von 41% auf 32% fiel.

2.1 Dauerbeobachtungsflächen

Buchenbestand B1 Schachtenebene

Auf der Intensivmessfläche B1(60) stockt ein im Mittel 100 Jahre alter (2008) mehrschichtiger Buchenbestand (Tab. 2 und Karte 1, Anhang), der pflanzensoziologisch den artenarmen bodensauren Rotbuchenwäldern (Luzulo - Fagion) zuzuordnen ist. Die Deckung der Kraut- und Strauchschicht betrug im Jahr 2000 weniger als 5% und wies gegenüber 1990 keine Veränderungen auf.

Zwischen 1990 und 2008 nahm die Stammzahl (N) des Buchenhauptbestandes durch das Absterben unterdrückter Bäume um 80 Bäume von 567 auf 487 pro Hektar ab (Tab. 2). Der Derbholzvorrat (V) wuchs zwischen 1990 (250 VfmD/ha) und 2008 (390 VfmD/ha) im Mittel um 8 VfmD/ha/a an.

Tab. 2:
Waldwachstumskundliche Kenngrößen des Buchenbestandes B1 (BEUDERT und BREIT 2010)

Buche		N	d ₁₀₀	d _g	h ₁₀₀	h _g	G	V
Jahr	Alter	/ha	cm	cm	m	m	m ² /ha	VfmD/ha
1990	82	567	34.5	22.9	23.4	20.4	23.3	250
1995	87	527	36.1	25.0	25.0	22.1	25.8	300
2001	93	507	38.1	26.5	26.8	23.5	28.0	350
2008	100	487	39.7	28.1	27.7	24.2	30.2	390

Fichtenbestand F1 Schachtenau

Auf der Dauerbeobachtungsfläche F1(50) stockte im Jahr 1990 ein im Mittel 105 Jahre alter Fichtenbestand mit unterständiger Buche (Tab. 3 und Karte 1, Anhang), der pflanzensoziologisch den bodensauren Rotbuchenwäldern (Luzulo - Fagion) zuzuordnen ist. Die Deckung der Kraut- und Strauchschicht betrug im Jahr 2000 etwa 14 %. Von 1990 bis 1995 wuchs der Derbholzvorrat (V) des Fichtenhauptbestands von 918 VfmD/ha auf 998 VfmD/ha an. Buchdruckerbefall in den Jahren 1996/97 reduzierte die Anzahl lebender Fichten auf einen Baum (4/ha) und den Derbholzvorrat um 99.8% auf nur noch 2 VfmD/ha im Jahr 2001. Aus dem ehemaligen Fichtenaltbestand ist ein heranwachsender Buchenbestand geworden, der sich aufgrund der sehr zahlreichen und wüchsigen Fichtenverjüngung in wenigen Jahrzehnten zu einem von Fichten dominierten Mischbestand entwickeln dürfte.

Tab. 3:
Waldwachstumskundliche Kenngrößen des Baumbestandes F1 (50) (BEUDERT und BREIT 2010)

Fichte		N	d ₁₀₀	d _g	h ₁₀₀	h _g	G	V
Jahr	Alter	/ha	cm	cm	m	m	m ² /ha	VfmD/ha
1990	105	392	56.3	44.0	35.9	34.0	59.5	918
1995	110	376	59.4	46.6	36.5	34.6	64.1	998
2001	116	4	24.0	24.0	24.5	24.5	0.2	2
2008	-	0						

Buche		N	d ₁₀₀	d _g	h ₁₀₀	h _g	G	V
Jahr	Alter	/ha	cm	cm	m	m	m ² /ha	VfmD/ha
1990	46	228	16.7	13.1	18.0	14.5	3.1	23.2
1995	51	240	18.2	14.1	18.1	14.1	3.7	28.4
2001	57	220	20.2	16.3	16.8	13.7	4.6	29.2
2008	64	212	26.8	22.5	16.2	13.8	8.4	60.1

Gegenwärtig liegt eine vollständige Überschirmung des Bodens durch Kraut- und Strauchschicht einschließlich der zunehmend dichter werdenden Fichtenverjüngung vor.

Seit der Freistellung der Buchen werden die beschädigten Buchenkronen neu aufgebaut, wobei durch den Wegfall der Fichtenoberschicht und bei geringer Stammzahl kein Wettbewerbsdruck für ein beschleunigtes Höhenwachstum vorliegt. Dies wird sowohl durch die Mittelhöhen (h_g) als auch durch die Oberhöhen (h_{100}) dokumentiert, die zwischen 2001 und 2008 gleich blieben (Tab. 3). Dagegen forcierte sich der Holzzuwachs, der im Mittel 0.6 m²/a bzw. 5.1 VfmD/ha/a bei Grundfläche und Derbholzvolumen betrug.

Dies ist auf den vollen Lichtgenuss und die besonders gute Nährstoffversorgung nach dem Absterben des Fichtenbestands zurückzuführen, weil der Hauptbestand als Konkurrent um Nährstoffe ausgefallen ist und zusätzliche Nährstoffmengen durch mikrobiellen Abbau aus der vormaligen Bestandesbiomasse freigesetzt werden (Tab. 4). Die Stickstoffvorräte des Fichtenbestands von 93 kmol/ha (Stand 1995) sind hauptsächlich im Derbholz mit Rinde (27 kmol/ha), in der Grobwurzelbiomasse (25 kmol/ha) und im Reisholz (17 kmol/ha) angelegt. Nadeln (18 kmol/ha) und Feinwurzeln (18 kmol/ha) nehmen einen vergleichsweise geringen Anteil ein, sind aber als frische N - reiche Organe mikrobiell schnell umsetzbar. Insgesamt sind lediglich 11% des Systemvorrats in der Bestandesbiomasse gebunden.

Völlig anders stellt sich die Verteilung bei den Alkali- und Erdalkalitionen dar. Mehr als die Hälfte des Gesamtvorrats an Kalium und Magnesium sind im Baumbestand (16.5 bzw. 5.7 kmol/ha), insbesondere im Derbholz mit Rinde und im Reisholz gebunden. Der Vorrat an Kalzium im Boden macht mit 5.9 kmol/ha nur 21 % des Gesamtvorrats aus. Wesentliche Speicher im Baumbestand sind Derbholz und Derbholzrinde (13.5 kmol/ha), die zusammen mehr als doppelt soviel Kalzium enthalten wie der Boden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Bestandesbiomasse hinsichtlich der Bevorratung mit Stickstoff (11 %) eine untergeordnete Bedeutung aufweist, hinsichtlich der Bevorratung mit Kohlenstoff (52 %) und den Alkali- und Erdalkalitionen (58 - 79 %) jedoch eine wesentliche Größe im Gesamtvorrat darstellt.

Tab. 4:

Elementvorräte (kmol/ha) im Fichtenbestand (1995) und im Boden (1990) auf der Dauerbeobachtungsfläche F1 (BEUDERT et al. 2004, verändert.) Bei den Mineralbodenhorizonten wurden die austauschbaren Äquivalente von Kalium, Magnesium und Kalzium als pflanzenverfügbar gewertet, beim Auflagehorizont die Gesamtgehalte aus der Humusinventur 1991; die Angaben für Stickstoff stellen ebenfalls Gesamtgehalte dar (BEUDERT et al. 1994).

	N	K	Mg	Ca
	kmol/ha			
Derbholz ohne Rinde	14	4.7	2.1	5.9
Derbrinde	13	2.0	1.1	7.6
Reisholz	17	4.5	0.7	3.5
Nadeln	18	2.1	0.6	1.8
Grobwurzeln	25	2.9	1.0	3.3
Feinwurzeln	5	0.3	0.2	0.4
Vorrat Baumbestand	93	16.5	5.7	22.6
Organische Auflage	109	2.7	2.2	4.8
0 cm – 40 cm	389	3.1	1.1	0.6
40 cm – 70 cm	138	2.6	0.2	0.3
70 cm – 100 cm	116	3.4	0.2	0.2
Vorrat Boden	752	11.8	3.7	5.9
System	845	28.3	9.4	28.4
- Bestand (%)	11	58	61	79
- Boden (%)	89	42	39	21

2.2 Methoden

Die Beschreibung der Methoden und Messverfahren des Dauerbeobachtungsprogramm wird nachfolgend cursorisch erfolgen; ausführliche Darstellungen sind in BEUDERT et al. (1994) sowie BEUDERT und BREIT (2004) enthalten. Die Lage der Messstationen und Dauerbeobachtungsflächen und die dort durchgeführten Unterprogramme können der Karte 1 des Anhangs entnommen werden.

2.2.1 Messung und Probenahme

Niederschlag

Niederschlagsmessungen erfolgen mit Monatstotalisatoren an den Messplätzen Taferlruck (T43, 770 m ü. NN), Racheldiensthütte (T42, 875 m ü. NN) und Steinschachten (T50, 1215 m ü. NN), die 1979 im Rahmen des „Große Ohe“ - Verbundprojekts installiert worden waren (Karte 1, Anhang).

Abfluss

Die Erfassung des Oberflächenabflusses und des Stoffaustrags aus dem Einzugsgebiet erfolgt seit Herbst 1990 am Pegel Schachtenau (787 m ü. NN) über quasikontinuierliche Wasserstandsmessungen im definierten, trapezförmigen Messgerinne, dessen Querschnitt durch ein Dreiecksmesswehr (120°) verbaut ist. Die Wasserstände werden mit einer Drucksonde (DST - 30, SEBA Hydrometrie) im Minutenabstand registriert, als 15 - min - Mittelwerte digital aufgezeichnet und in Abflussmengen (l/s) umgerechnet, bevor sie zu größeren Intervallwerten aggregiert werden.

Deposition

Die Deposition wird über LWF - und LÖLF - Sammler mit einer Auffangfläche von jeweils 321 cm² erfasst. Die Höhe der Auffangfläche ist bei allen Sammlern 1.25 m über Bodenoberfläche. Messorte sind im Freiland die Station DC3 Taferlruck, unter Buche und Fichte die Messflächen B1 Schachtenebene und F4 Schachtenau und im regenerierenden Fichtenbestand die Fläche F1 Schachtenau (siehe Karte 2, Anhang). Alle Sammelgefäße werden wöchentlich geleert und gereinigt (mechanisch, Aqua dest.) und die Proben jeweils zu einer Sammelprobe pro Messplatz und Woche vereinigt. Die Niederschlagsmenge wird gravimetrisch bestimmt.

DC3 (14): Taferlruck	(770 m ü. NN): 3 Sammler
F1 (30): regenerierender Fichtenbestand Schachtenau	(815 m ü. NN): 15 Sammler
B1 (40): Buchenbestand Schachtenebene	(820 m ü. NN): 15 Sammler
F4: Fichtenbestand Schachtenau	(787 m ü. NN): 10 Sammler

Auflagesickerwasser wird mittels frei dränender Humuslysimeter aus Polyethylen gewonnen, bestehend aus einem Auflagegitter (Maschenweite 1 mm) über einem Auffanggefäß von ca. 550 cm² Oberfläche. Sie sind auf den Flächen B1 (n = 6) und F1 (n = 2 * 6) an der Grenzfläche zwischen Humusauflage und Mineralboden installiert. Die Probenahme erfolgt wöchentlich, wobei alle Sammler einer Fläche zu einer Wochenprobe vereinigt und weiter bearbeitet werden.

Mineralbodensickerwasser wird mit jeweils vier Unterdrucklysometern (Saugkerzen) in den Tiefen 40, 70 und 100 cm entnommen. Als Kerzenmaterial wurde Aluminiumoxidsinter vom Typ SKA 100 FF (Firma HALDENWANGER, Berlin) mit einem mittleren Porendurchmesser von 0.5 µm verwendet (DVWK 1990). Die Anlage wird mit einem Unterdruck von 300 hPa + Einbautiefe der Saugkerze (DVWK 1990) kontinuierlich betrieben. Die Probenahme erfolgt 14 - tägig.

Bachwasser wird mittels eines zeitproportionalen automatischen Probennehmers (PP-MOST, Fa. BÜHLER) durchgeführt, der den Anforderungen der DVWK (1982) entspricht. Im halbstündigen Intervall werden 20 ml Wasser angesaugt, so dass Tagesproben zu jeweils 960 ml vorliegen. Die Tagesproben werden im integrierten Kühlschrank auf 2°C gekühlt und wöchentlich zur Messung von pH – Wert und Leitfähigkeit sowie zur weiteren Probenaufbereitung entnommen. Im Basisprogramm gelangt die Montagsprobe jeder Woche (Dienstag bis Montag) zur Analyse; zusätzliche Proben werden bei Hochwasserabflüssen, insbesondere während der Schneeschmelze, zur Analyse gebracht.

2.2.2 Probenaufbereitung und Analyse

An allen Proben werden am Tag nach der Probenahme der pH - Wert und die Leitfähigkeit mit Handmessgeräten (Firma WTW, inoLab level 3) ermittelt. Proben für die hydrochemische Analyse werden nach der Membranfiltration (< 0.45 µm) ohne chemische Konservierung bei 2°C bis 4°C bis zur Analyse gelagert. Bis 2006 wurden Teilproben für die Kationenbestimmung mit HNO₃ suprapur auf pH < 2 angesäuert. Seit 2007 erfolgt die chemische Analyse aus einer einzigen Probe, deren Stabilität über eine durchgehende Kühlkette gewährleistet wird, die auch den Transport ins Labor im vierwöchigen Rhythmus einschließt.

Die Analyse wässriger Proben erfolgte bis 2001 durch die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), danach bis 2006 im Umweltbundesamt, Außenstelle Langen. Seit 2007 analysiert die Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft (LWF) mit den aufgeführten Verfahren (s. u.). Alle drei Labors führen Qualitätssicherungsmaßnahmen durch und beteiligen sich an Ringanalysen von ICP Waters und ICP Forests.

Ca, K, Mg, Na, Al, Fe, Mn, SiO ₂	ICP - AES nach DIN 38406 Teil 22 aus der angesäuerten Probe
SO ₄ , NO ₃ , PO ₄ , Cl	IC nach DIN 38405 Teil 19 aus der nicht angesäuerten Probe
NH ₄	Spektralphotometrie nach DIN 38406 Teil 5
DOC	UV/Peroxidisulfat - Aufschluss DIN 38409 Teil 3

Die Analysequalität wird über Ionenäquivalentbilanzen abgeschätzt:

$$(\Sigma \text{Anionen} - \Sigma \text{Kationen}) / (\Sigma \text{Anionen} + \Sigma \text{Kationen}) * 200 \quad (1)$$

Kationen: H⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺, NH₄⁺ (Alⁿ⁺, Fe²⁺, Mn²⁺)

Anionen: Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Säurekapazität bis pH 4.3, (DOC)

Das Qualitätsziel von maximal $\pm 10\%$ Abweichung für Grundwässer mit Ladungssummen $< 5000 \mu\text{mol/l}$ (LAWA 1993) wird für DOC - arme Wässer nur im Einzelfall nicht erreicht. Für die Bewertung der analytischen Qualität DOC - und/oder Al^{3+} - reicher Niederschlags-, Boden- und Bachwässer wird ein Schätzrahmen verwendet, indem regressionsanalytisch bestimmte medienspezifische mittlere Carboxylgehalte des DOC verwendet (BEUDERT 1999b) und die Ladung der Aluminiumionen (KOPÁČEK and HEIZLAR 1998) wie der Dissoziationsgrad der Carboxylgruppen (OLIVER et al. 1983) pH - abhängig berechnet werden.

2.2.3 Berechnungen

a) Gebietsniederschlag

Langjährige Messungen lassen einen mittleren Gradienten des Jahresniederschlags von etwa 100 mm pro 100 Höhenmeter für das langgestreckte, durchgehend SSW exponierte Forellenbachgebiet erkennen (BEUDERT und BREIT 2004).

Für die Abschätzung des Gebietsniederschlags PG (mm) wurde zunächst das Gebiet in sechs Höhenstufen (G_1 : < 800 m; G_2 : 800 - 900 m; G_3 : 900 - 1000 m; G_4 : 1000 - 1100 m; G_5 : 1100 - 1200 m; G_6 : > 1200 m) unterteilt. Die Datenbasis des Niederschlags sind die Messergebnisse (mm) der Monatstotalisatoren T43, T42 und T50 (siehe Kap. 2.2.1). Die ausschließliche Verwendung von Totalisatoren zur Abschätzung des Gebietsniederschlags hat den Vorteil, dass eine rechnerische Korrektur der Messdaten verschiedener Gerätetypen nicht nötig ist.

Die Niederschlagssummen dieser Höhenstufen wurden für die mittlere Höhe aus der tiefer bzw. höher gelegenen Messstation linear interpoliert (NG) und dann mit den Flächenanteilen dieser Höhenbereiche multipliziert (Gleichung 2, s. u.). Für den Höhenbereich oberhalb von 1200 m ü. NN wurden die Ergebnisse der höchst gelegenen Messstation T50 unmittelbar mit dem Flächenanteil multipliziert.

$$PG = 0.1625 NG_1 + 0.528 NG_2 + 0.176 NG_3 + 0.058 NG_4 + 0.034 NG_5 + 0.041 NG_6 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } NG_1 &= 0,24 (T42 - T43) + T43 & NG_4 &= 0,51 (T50 - T42) + T42 \\ NG_2 &= 0,76 (T42 - T43) + T43 & NG_5 &= 0,81 (T50 - T42) + T42 \\ NG_3 &= 0,22 (T50 - T42) + T42 & NG_6 &= T50 \end{aligned}$$

Insbesondere der Höhenbereich bis 900 m ü. NN (NG_1 und NG_2), der 69 % der Gebietsfläche ausmacht, ist mit den Messstationen T42 und T43 gut repräsentiert, sodass dem dort steileren Niederschlagsgradienten Rechnung getragen wird.

b) Stoffeintrag (Gesamtdeposition) auf Bestandesebene

Zur Berechnung der Stoffdeposition aus der Atmosphäre wurden die Stoffgehalte der wöchentlichen Proben (mg/l) mit den jeweiligen Niederschlagssummen (l/m^2) multipliziert. Diese Produkte werden zu Monatsfrachten des Stoffeintrags aufsummiert und zu mittleren, mit dem Niederschlag gewichteten Konzentrationen für Monate verrechnet (Gleichung 3). In analoger Weise wurden Jahressummen bzw. gewichtete Jahresmittelwerte der Konzentrationen berechnet.

$$c_j = \sum(c_{ij} * N_{ij}) / (\sum N_{ij}) \quad i = 1, n; \quad j = \text{Januar, Dezember}; \quad (3)$$

mit	c_j	mittlere niederschlagsgewichtete Konzentration	(g/l)
	c_i	Konzentration des i - ten Probenahmeintervalls	(g/l)
	N_i	Niederschlagssumme des i - ten Probenahmeintervalls	(l/m ²)
	n	Anzahl Probenahmen	

Um den Eintrag partikulär und gasförmig eingetragener Stoffe zu berücksichtigen, wurden sogenannte Gesamtdepositionsraten nach dem Verfahren von ULRICH (1988) auf der Basis von Stofffrachten (in Ladungsäquivalenten) über hydrologische Jahre berechnet. Die Anreicherung von Na⁺ im Bestandesniederschlag gegenüber der Freilanddeposition (DC3) wird hierbei als Interzeptionsdeposition von Partikeln gewertet, der Mehreintrag von SO₄²⁻ als Interzeptionsdeposition von Partikeln und Gasen. Mit den so abgeleiteten Interzeptionsfaktoren für Partikel und Gase werden auch die interziptierten Quantitäten der anorganischen Stickstoffkomponenten (NO_x, NH_y) rechnerisch abgeschätzt. Der Interzeptionsfaktor für SO₄²⁻ begrenzt die Interzeptionsrate. Mit dieser Prozedur wurde der Stoffeintrag (Gesamtdeposition) in die Untersuchungsbestände B1 (IN_B) und F1 (IN_{F1}) und in die Fichtenbestände auf wechselnden Messflächen (IN_{F4}) berechnet. Die Aufnahme von NH₄⁺ und NO₃⁻ in Blätter und Nadeln wurde nach DE VRIES et al. (2001) berechnet, wobei NH₄⁺ - Aufnahme, Protonenpufferung und organische Säuren die aus dem Kronenraum ausgewaschenen Kationen ausgleichen.

c) Stoffeintrag (Gesamtdeposition) auf Gebietsebene

Während die Einträge von NH₄⁺ und NO₃⁻ (DIN) im Freiland in der ersten Hälfte der 1990er Jahre keinen ausgeprägten Höhengradienten aufwiesen, stieg die DIN - Gesamtdeposition, berechnet nach dem ULRICH'schen Verfahren, unter Fichte zwischen 800 und 1300 m ü. NN um das Zwei- bis Dreifache. Dies entsprach den Simulationsergebnissen aus dem ICP Mapping & Modelling für diese Region (GAUGER et al. 2002). Demgegenüber war der Anstieg unter Buche allenfalls proportional dem Anstieg der Niederschlagsmenge (BEUDERT und BREIT 2004).

Ungeachtet der Unsicherheiten bei der Abschätzung der DIN - Gesamtdeposition und dem Fehlen neuerer Daten in den exponierten Kammlagen des Gebiets, wurde versucht, dem Anstieg der Depositionen mit der Höhe über Meeresspiegel bei der Abschätzung des DIN - Gebietseintrags wenigstens angenähert Rechnung getragen:

Die Gesamtdepositionsraten IN für die analysierten anorganischen N - Spezies in den Untersuchungsbeständen B1 (Altbestand), F1 (Verjüngung mit Buchenüberständen) und F4 (Altbestand) wurden über ihren Anteil an der Gebietsfläche (X) gewichtet und aufsummiert. Die Gesamtdeposition im Gebiet (IN_G) wurde über den Quotienten aus Gebietsniederschlag (P_G) und Freilandniederschlag auf gleicher Höhenlage wie die Bestände (P_{DC1}) extrapoliert:

$$IN_G = (IN_{B1} * P_{B1} * X_{B1} + IN_{F1} * P_{F1} * X_{F1} + IN_{F4} * P_{F4} * X_{F4}) * (P_G / P_{DC1}) \quad (4)$$

In Tab. 1 (Anhang) sind die Flächenanteile der Altbestände und der sich verjüngenden Baumbestände im Forellenbachgebiet aufgeführt.

d) Stoffaustrag auf Bestandesebene

Die Stoffausträge aus dem Wurzelraum der beiden Baumbestände B1 (OUT_{B1}) und F1 (OUT_{F1}) wurden jahresweise berechnet, indem Schätzwerte für den Sickerwasseraustrag (Niederschlag - Verdunstung) mit den Medianen der Stoffkonzentrationen multipliziert wurden. Für den Buchenbestand wurde eine konstante Verdunstung von 550 mm/a angenommen, für den Fichtenbestand bis zum Jahr 1996 650 mm/a, nach dem Absterben des Bestands konstant 400 mm/a, um dem Verlust transpirierender Nadeln und interzipierender Bestandesoberflächen Rechnung zu tragen.

e) Stoffaustrag auf Gebietesebene

Zur Berechnung der Stoffausträge über den Vorfluter (OUT_G) wurden zunächst abflussgewichtete Monatsmittelwerte der Konzentrationen berechnet (EDC 1993):

$$c_j = \sum(c_{ij} * Q_{ij}) / (\sum Q_{ij}) \quad i = 1, n; \quad j = \text{Januar, Dezember}; \quad (5)$$

c_j	mittlere abflussgewichtete Konzentration	(g/l)
c_i	Konzentration des i - ten Probenahmetages	(g/l)
Q_i	Abfluss des i - ten Probenahmetages	(l/s)
n	Anzahl Probenahmen	

Monatliche Gebietsausträge (kg/ha) wurden dann durch Multiplikation der abflussgewichteten Monatsmittel mit den jeweiligen Monatssummen des Abflusses gewonnen:

$$Out_j = c_j * A_j / 1000 \quad j = \text{Januar, Dezember}; \quad (6)$$

c_j	mittlere abflussgewichtete Konzentration des j - ten Monats	(g/l)
Out_j	Stoffaustrag des j - ten Monats	(kg/ha)
A_j	Abflusssumme des j - ten Monats	(l/ha)

f) Ionenaktivitätsprodukte

Um abzuschätzen, ob die Lösungskonzentrationen von Al^{3+} und/oder SO_4^{2-} im Boden bei Rückgang der sauren Depositionen oder nach massiven natürlichen Störungen über Wechselwirkungen mit Festphasen kontrolliert werden, wurden für die Bodenwässer in 40 cm und 100 cm Tiefe, Grundwasser und Bachwasser die Ionenaktivitätsprodukte der Lösungsphase (IAP) für Gibbsit, Alunit und Jurbanit berechnet. Die dafür notwendigen individuellen Aktivitätskoeffizienten von Al^{3+} und SO_4^{2-} wurden für 20°C über die Davies - Näherung aus der Ionenstärke berechnet (FREVERT 1983), die für die untersuchten Wässer bei $\ll 0.01$ M liegt. Es wurde angenommen, daß die gemessenen Al - Ionen als labile monomere Aquo - Komplexe (Al^{3+}) vorliegen. Anders als in den DOC - reichen Auflagesickerwässern, dürften organische Al - Komplexe insbesondere mit Fulvosäuren im Sickerwasser in 40 cm und 100 cm Tiefe bei DOC - Konzentrationen zwischen 400 und 75 $\mu\text{mol/l}$ (Tab. 7, Kap. 3.2.1) ver-

nachlässigbar sein (PRIETZEL und FEGGER 1991), ebenso im Bachwasser bei Niedrig- und Mittelwasserabfluss.

Für die OH⁻ - Aktivitäten wurden die im Labor gemessenen pH - Werte verwendet ($pOH = 14 - pH$). Als thermodynamische Löslichkeitsprodukte (pK_L) wurden angenommen: 33.2 für Gibbsit (COURCHESNE and HENDERSHOT 1989), 17.8 für Jurbanit und 83.4 - 85.6 für Alunit (NORDSTROM 1982).

Eine Kontrolle der Lösungskonzentrationen von SO₄²⁻ und Al³⁺ durch die Mineralphase kann nach BERTSCH (1989) angenommen werden, wenn der Sättigungsindex $SI = \log(IAP/K_L)$ im Bereich $0 < 1$ (schwache Übersättigung) liegt bzw. nur wenig um Null schwankt. Bei der Interpretation ist selbstverständlich zu berücksichtigen, dass aufgrund des logarithmischen Maßes Abweichungen im Dezimalstellenbereich große Aktivitätsänderungen bedeuten.

2.2.4 Statistik

Für Trendberechnungen wurde das parameterfreie Verfahren nach SEN verwendet, das den Trend aus dem Median der Steigungsfaktoren aller Datenpaare eines Datensatzes bestimmt. Die Signifikanz der so berechneten Trends wurde mit dem Verfahren nach MANN - KENDALL geprüft, das in einer EXCEL - Version (MÄÄTTÄ et al. 2002) zur Verfügung stand. Eingangsdaten für die Trendberechnungen waren Mediane der Stoffkonzentrationen, Stofffrachten oder flussgewichtete Mittelwerte. Da die Konzentrationen der meisten Stoffe mit dem Fluss des Wassers als Transportmedium korreliert sind, wurde auf die Verwendung arithmetischer Mittelwerte in der Trendanalyse verzichtet, um Verzerrungen zu minimieren. Die Korrelationsanalysen an den nicht aggregierten Stoffkonzentrationen wurden mit dem parameterfreien Verfahren nach SPEARMAN im Statistikpaket SPSS 14.0 für Windows durchgeführt, ebenso lineare Regressionsanalysen nach PEARSON.

3 Ergebnisse

3.1 Stoffdeposition

In der ersten Hälfte der 1990er Jahre lagen die jährlichen SO_4^{2-} - Einträge im Freiland bei etwa 500 eq/ha, unter Buche bei 518 - 625 eq/ha und unter Fichte bei 695 - 998 eq/ha (Tab. 6, s. u.). Die Einträge freier Säure (H^+) lagen bei 170 – 260 eq/ha im Freiland und bei 246 – 403 eq/ha in den Fichtenbeständen, während die Einträge unter Buche durch die winterliche Laubfreiheit und die sommerliche Pufferung im Kronenraum mit 170 – 260 eq/ha noch unter jenen des Freilands waren. Bis zum Jahr 2009 gingen die jährlichen SO_4^{2-} - Einträge um mehr als die Hälfte auf unter 300 eq/ha zurück, die Einträge freier Säure um etwa Dreiviertel auf unter 65 eq/ha, wobei die Unterschiede zwischen Freiland- und Bestandesdeposition sowie zwischen den Baumarten sehr gering geworden sind. Zusätzliche SO_4^{2-} - Einträge durch die Interzeption von Gasen und Partikeln wie noch zu Beginn der 1990er Jahre finden offensichtlich nicht mehr statt; Evapotranspirationsverluste im Kronenraum (Lösungseinengung) erzeugen die Unterschiede in den Stoffkonzentrationen.

Die Trendfunktionen für den Rückgang der Depositionen sind für SO_4^{2-} (-15 bis -38 eq/ha/a) und für freie Säure (-7 bis -14 eq/ha/a) hochsignifikant (Tab. 5).

Die (ehemalige) Bedeutung der SO_2 - Emissionen für die Säureeinträge wird auch daran deutlich, dass für die anorganischen N - Verbindungen keine vergleichbare Entwicklung zu erkennen ist. Mit Ausnahme eines leichten Rückgangs der N - Einträge in der ersten Hälfte der 1990er Jahre ist das Niveau nachfolgend bis 2009 überwiegend gleich geblieben; ein signifikanter Trend liegt nur für die NO_3^- - Einträge unter Fichte (F4) vor, die zwischen 1993 und 2009 signifikant um 14 eq/ha/a zunahmen (Tab. 5). Möglicherweise jedoch ist dieser Trend ein Artefakt, weil die Messfläche F4 wegen Borkenkäferbefalls in verschiedenen Fichtenbeständen eingerichtet worden war. Die jährliche NH_4^+ - Deposition beträgt derzeit unter Fichte (F4) 200 - 300 eq/ha, im Freiland, unter Buche (B1) und in der Fichtenverjüngung (F1) etwa 300 - 400 eq/ha. Die jährliche NO_3^- - Deposition liegt bei etwa 500 eq/ha unter Fichte (F4) und 350 - 450 eq/ha unter Buche und im Freiland.

Tab. 5:
Trendfunktionen der Stoffdeposition mit dem Freilandniederschlag (ND), dem Bestandesniederschlag unter Fichte F4 und Buche B1 und auf der Fläche F1, deren Fichtenaltbestand (†) 1997 vollständig abgestorben war.
AA: Anionen starker Säuren
BC: Alkali- und Erdalkalitionen
Die Trendfunktionen (eq/ha/a) gelten für den Zeitraum 1992 (Fichte 1993) bis 2009.
fett $p < 0.001$; unterstrichen $p < 0.01$

	Freiland	Fichte	Buche	Fichte [†]
H^+	-11	-13	-7	-14
Na	6	<u>6</u>	<u>7</u>	4
K	<u>1</u>	9	0	-16
Ca	-5	-4	-5	-16
Mg	-1	3	0	-6
NH_4	-5	7	1	7
Cl	3	4	1	-6
NO_3	-5	<u>14</u>	2	1
SO_4	-15	-38	-17	-32
ANC	<u>22</u>	40	<u>18</u>	1
AA	-16	-18	-16	<u>-32</u>
BC	3	13	3	<u>-36</u>

Tab. 6:

Jahressummen des Niederschlags (N in mm) und der Stoffdeposition (eq/ha) mit dem Freilandniederschlag (ND) und dem Bestandesniederschlag unter Buche (B1) und Fichte (F4). Der Fichtenbestand F1 war 1997 vollständig abgestorben und unterliegt seither Sukzession. Die Stoffeinträge in den Boden sind bisher nicht messbar.

ND	H+	Na	K	Ca	Mg	NH ₄	Cl	NO ₃	SO ₄	N
1992	260	93	36	200	51	571	129	450	513	1222
1993	237	123	27	150	45	410	87	391	461	1249
1994	170	118	28	185	36	450	115	410	449	1267
1995	259	135	45	199	41	437	146	458	518	1594
1996	127	80	31	145	37	293	83	304	327	1024
1997	114	128	34	184	36	349	119	370	362	1100
1998	164	111	74	230	36	343	122	350	358	1264
1999	184	147	50	169	37	259	143	353	270	1130
2000	165	156	54	300	73	413	148	442	377	1479
2001	221	197	36	183	49	319	128	312	253	1273
2002	216	159	36	150	55	418	153	414	338	1800
2003	121	119	53	103	35	319	90	271	215	1055
2004	106	147	32	127	33	278	132	291	197	1071
2005	109	173	40	190	33	372	125	404	288	1238
2006	107	219	57	136	36	386	129	400	261	1338
2007	70	185	63	133	43	405	195	382	302	1290
2008	66	205	59	114	35	346	195	355	246	1324
2009	50	216	62	108	29	333	193	342	234	1346

B1	H+	Na	K	Ca	Mg	NH ₄	Cl	NO ₃	SO ₄	N
1992	218	101	362	292	97	355	151	407	610	1150
1993	167	145	183	211	77	288	135	395	518	1203
1994	152	142	208	277	79	339	149	395	550	1222
1995	170	163	293	286	105	340	167	426	625	1566
1996	102	93	194	225	59	237	98	348	415	989
1997	94	142	187	259	64	284	139	377	412	1082
1998	121	135	289	282	72	268	148	371	429	1261
1999	158	152	216	197	63	230	147	375	301	1086
2000	203	205	290	401	125	319	173	440	417	1403
2001	113	213	292	239	85	263	136	323	277	1233
2002	104	165	289	213	89	399	152	454	377	1663
2003	84	140	388	181	89	381	113	318	256	997
2004	76	163	255	182	65	248	141	353	240	1023
2005	96	187	204	260	70	401	135	508	327	1133
2006	112	285	294	212	72	379	149	455	302	1297
2007	75	215	247	219	77	301	206	425	321	1161
2008	52	224	232	233	78	305	203	426	281	1214
2009	58	231	386	176	79	333	173	403	263	1224

F1	H+	Na	K	Ca	Mg	NH ₄	Cl	NO ₃	SO ₄	N
1992	403	133	456	445	167	326	263	472	904	964
1993	309	172	301	327	137	172	207	345	695	1005
1994	271	143	317	377	111	333	203	443	787	1024
1995	277	177	367	351	114	276	229	440	777	1328
1996	143	103	423	315	112	200	224	301	602	847
1997	87	149	488	332	110	86	234	245	485	928
1998	109	148	444	300	94	122	185	208	429	1065
1999	152	144	200	236	91	164	155	289	300	984
2000	155	172	149	364	101	387	153	455	406	1438
2001	193	201	112	200	57	352	128	354	284	1303
2002	205	151	125	174	60	420	139	448	374	1785
2003	123	137	141	128	44	288	95	300	237	1099
2004	99	160	135	152	41	295	130	347	242	1112
2005	120	169	107	211	48	386	117	475	315	1225
2006	124	271	169	178	48	356	130	452	289	1381
2007	86	189	156	161	48	334	207	422	333	1298
2008	56	222	183	177	49	309	208	403	266	1327
2009	63	210	177	150	43	330	169	384	254	1316

F4	H+	Na	K	Ca	Mg	NH ₄	Cl	NO ₃	SO ₄	N
1992	246	164	372	372	135	161	234	249	766	975
1993	310	164	417	463	140	269	256	320	998	998
1994	335	191	459	422	135	154	283	277	938	1312
1995	200	98	391	380	118	158	218	262	754	833
1996	145	146	359	336	101	141	226	275	534	888
1997	130	162	514	329	103	57	338	171	483	1030
1998	190	139	234	245	73	135	191	288	304	852
1999	148	202	608	389	149	164	309	327	409	1211
2000	198	238	460	318	126	127	257	249	256	942
2001	190	172	391	376	154	311	249	473	413	1572
2002	84	124	455	260	117	373	221	313	267	851
2003	98	184	301	305	117	238	224	350	255	872
2004	98	219	493	415	154	150	295	383	323	966
2005	109	232	583	385	169	314	278	589	351	849
2006	57	271	540	367	176	247	322	521	291	737
2007	67	241	430	326	154	235	311	405	242	800
2008	57	233	583	349	174	273	301	493	220	797

Freiland- und Bestandesdeposition (B1, F4) weisen eine signifikante Erhöhung der Na^+ - Einträge um 6 - 7 eq/ha/a und einen ähnlich großen, jedoch nicht signifikanten Rückgang der Ca^{2+} - Einträge auf (Tab. 5, s. o.), sodass insgesamt kein Trend bei den Alkali- und Erdalkalitionen (BC) vorliegt. Der hoch signifikante Rückgang (-36 eq/ha/a) der SO_4^{2-} - wie der Alkali- und Erdalkalieinträge (BC) in der Fichtenverjüngung F1 ist ein Artefakt, weil die Einträge bis 1996 durch Interzeptions- und Leachingbeiträge des Fichtenaltbestands geprägt waren, die seit dem Absterben des Altbestands im Jahr 1997 fehlen.

Die Einträge der Anionen starker Säuren (AA) weisen einen nicht signifikanten negativen Trend von -16 bis -18 eq/ha/a auf (Tab. 5, s. o.). Insgesamt entsprechen die Anstiege der ANC (18 - 40 eq/ha/a) den Rückgängen beim SO_4^{2-} , sind jedoch nur unter Fichte F4 signifikant. Zur gesamten Fracht der potentiellen seesalzkorrigierten Säure (AC_{pot}) ist der Beitrag der SO_4^{2-} - Konzentrationen daher von über 35% auf unter 25% gefallen, der Beitrag der anorganischen N - Verbindungen entsprechend gestiegen.

Die Trendanalyse gewichteter jährlicher Konzentrationen ergibt ein sehr viel deutlicheres Bild hinsichtlich der Zunahme der ANC als Ergebnis der Emissionsminderungsmaßnahmen beim SO_2 . Die Trendfunktionen für SO_4^{2-} und ANC sind sowohl im Freiland (-1.3 und 1.5 $\mu\text{eq/l}$) als auch im Buchenbestand (-1.3 und 1.6 $\mu\text{eq/l}$) ähnlich groß und hoch signifikant (Abb. 2).

Für den Fichtenbestand F4 mit deutlich größeren Veränderungen in den gewichteten Konzentrationen (SO_4^{2-} : -75 $\mu\text{eq/l}$, ANC: +75 $\mu\text{eq/l}$), wurde auf die Einzeichnung der ebenso hochsignifikanten Trends verzichtet.

Grund hierfür ist, dass beide Ganglinien die Annahme stützen, dass ein Ende der Trends bereits im Jahr 2001 vorgelegen hat. Die ANC hatte in diesem Jahr ihren bisherigen Maximalwert erreicht, SO_4^{2-} ein Minimum. Ein zumindest starkes Abflachen der Trends wurde auch an den Hintergrundstationen des UBA Messnetzes (UBA 2011) und bspw. im Westen Kanadas beobachtet (FELLER 2008).

Der Befund, dass die Trends nicht andauern, sondern bereits im Jahr 2001 endeten, kann letztlich auch auf die gewichteten Konzentrationen unter Buche und im Freilandniederschlag übertragen werden.

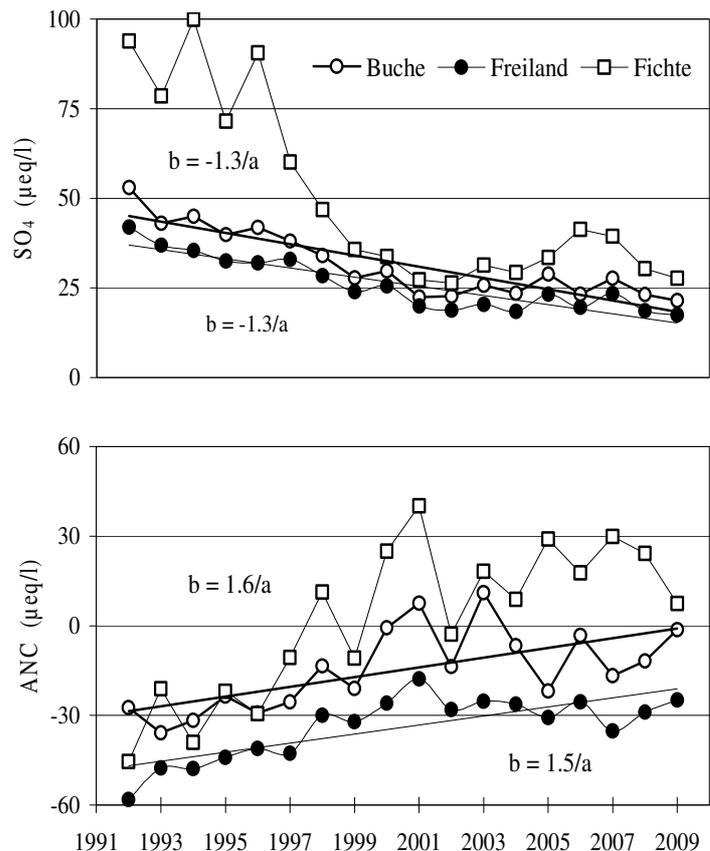


Abb. 2:
Gewichtete Jahresmittel der Stoffkonzentrationen ($\mu\text{eq/l}$) im Freilandniederschlag und im Bestandesniederschlag unter Buche und Fichte. **oben:** SO_4^{2-} , **unten:** ANC

3.2 Bodenversauerung

3.2.1 Anthropogene Störung

In Reaktion auf den Rückgang der SO_4^{2-} -Einträge sind die mittleren SO_4^{2-} -Konzentrationen (Mediane) im Bodensickerwasser unter Buche zwischen 1992 und 2009 zurückgegangen: von 92 auf 38 $\mu\text{eq/l}$ in 40 cm Tiefe und von 139 auf 75 $\mu\text{eq/l}$ in 100 cm Tiefe (Abb. 3, Tab. 7). Die Trendfunktionen sind mit -2.7 bzw. -4.6 $\mu\text{eq/l/a}$ hochsignifikant.

Wie Tab. 7 zu entnehmen ist, variieren die NO_3^- -Konzentrationen zwischen 1 und 11 $\mu\text{eq/l}$ in 40 cm Tiefe und zwischen 1 und 18 $\mu\text{eq/l}$ in 100 cm Tiefe ohne gerichtete Veränderungen.

Bei den Alkali- und Erdalkaliionen (BC) gleichen sich positive (Na^+) und negative Trends/Tendenzen (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) bei den Konzentrationen in beiden Tiefen aus. Insofern ergibt sich ein zum SO_4^{2-} -Trend stöchiometrischer und hochsignifikanter Anstieg der ANC: von -50 auf fast 0 $\mu\text{eq/l}$ ($+2.3$ $\mu\text{eq/l/a}$) in 40 cm Tiefe und von -120 auf mehr als -50 $\mu\text{eq/l}$ ($+4.6$ $\mu\text{eq/l/a}$) in 100 cm Tiefe.

Deutlicher Ausdruck der bodenchemischen Erholung sind zum einen die signifikanten Rückgänge bei den H^+ -Aktivitäten (Tab. 7) um 1.4 (40 cm) und 1.1 $\mu\text{eq/l/a}$ (100 cm Tiefe). Zum anderen sind die Konzentrationen von Al^{III} als Ergebnis der Säurepufferung hochsignifikant um 0.7 $\mu\text{mol/l/a}$ (40 cm Tiefe) und um 1.6 $\mu\text{mol/l/a}$ (100 cm Tiefe) zurückgegangen.

Während sich also der Wandel in der Deposition ebenso markant in der Qualität der Mineralbodensickerwässer auswirkte, sind im Sickerwasser der organischen Auflage keine signifikanten Veränderungen erkennbar. Hier dominiert die biologische Kontrolle, beispielsweise die Auswaschung in Kronenraum und Streu und die Mineralisation von organischer Substanz (Tab. 7).

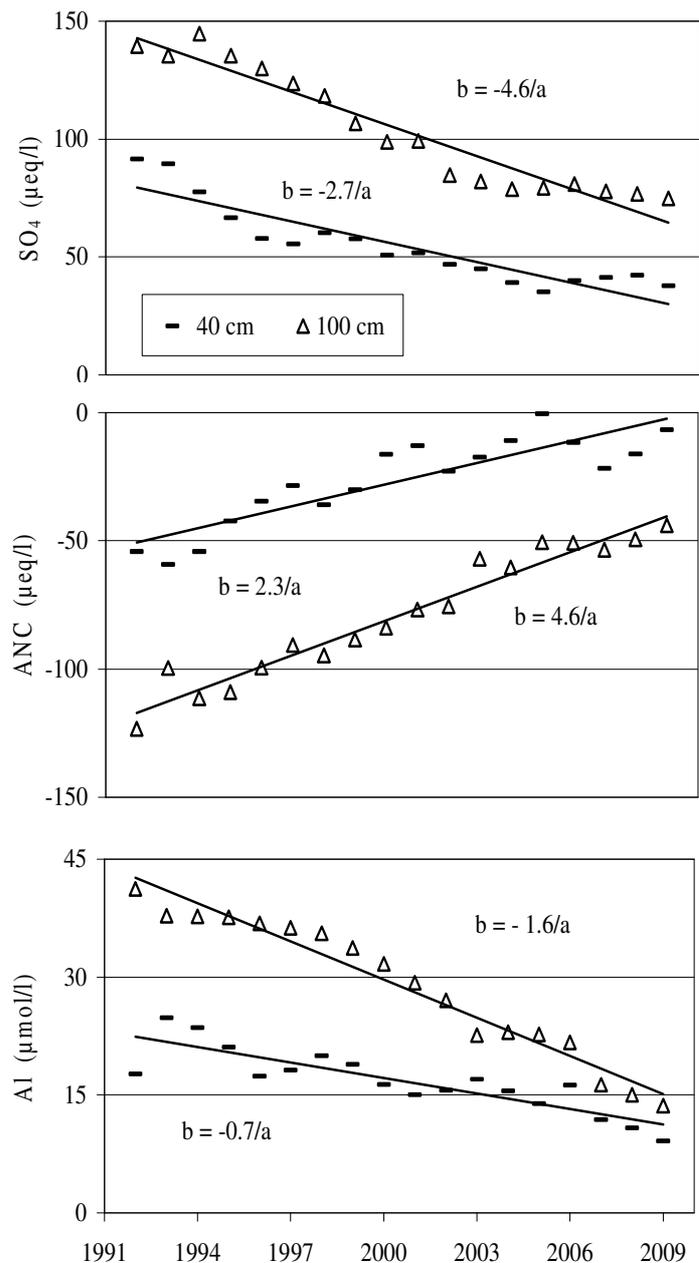


Abb. 3: Jahresmediane der Stoffkonzentrationen im Bodenwasser (40cm und 100 cm Tiefe) unter Buche im Bestand B. Die Trendfunktionen b sind hochsignifikant ($p < 0.001$).

Tab. 7: Mediane der Stoffkonzentrationen im Bodensickerwasser verschiedener Tiefen unter Buche (B1).
Trendfunktionen b nach SEN (/a) für den Zeitraum 1992 bis 2009.
Signifikanz (MANN -KENDALL): fett p < 0.001; unterstrichen p <0.01; kursiv p <0.05

0cm	Na	K	Ca	Mg	NH ₄	Cl	NO ₃	SO ₄	ANC	Fe	Mn	Al	H ⁺	SiO ₂	DOC	
	[µeq/l]										[µmol/l]					
1992	7	61	46	11	19	17	52	52	10	0.3	2.7	3	31	13	1083	
1993	11	24	30	9	11	18	34	25	-1	0.8	1.8	4	76	16	1542	
1994	11	16	23	10	33	11	29	17	-8	0.6	1.3	2	40	31	1333	
1995	10	18	16	7	19	14	34	26	-11	0.5	0.6	2	45	59	1333	
1996	10	21	21	9	18	11	26	26	-4	0.9	0.9	4	56	92	2075	
1997	12	23	24	12	14	13	29	39	-11	0.7	1.3	3	79	72	2071	
1998	13	23	20	11	10	14	23	24	-3	1.0	1.2	5	50	72	2017	
1999	15	18	27	13	15	15	39	35	-12	0.7	1.5	5	63	48	1517	
2000	11	16	31	12	13	13	28	28	0	0.7	1.3	4	63	54	1883	
2001	12	20	15	6	5	10	14	22	4	0.7	0.6	4	63	53	1908	
2002	9	14	14	8	6	9	18	22	-5	0.7	0.7	3	78	60	1883	
2003	15	40	13	7	26	12	37	27	-2	0.5	0.6	3	52	64	1491	
2004	16	46	27	13	22	16	22	18	10	1.4	1.0	5	50	61	2530	
2005	16	20	32	17	11	10	31	33	9	1.6	1.2	5	66	65	2322	
2006	15	30	21	13	4	13	27	28	5	0.9	1.3	3	42	36	1600	
2007	20	18	16	9	8	17	23	28	-3	1.3	0.9	4	81	67	2066	
2008	20	11	17	7	10	19	26	24	-7	0.6	0.7	3	55	66	1556	
2009	25	26	12	7	12	17	26	21	-10	0.6	0.5	3	58	47	1563	
b (/a)	0.7	-0.29	-0.7	0.00	-0.6	0.2	-0.5	-0.3	0.1	0.02	-0.05	0.02	0.7	1.3	17.5	
40cm																
1992	27	7	28	14	3	28	11	92	-54	0.1	1.0	18	17	108	321	
1993	30	5	18	9	3	23	7	90	-59	0.1	0.5	25	16	85	321	
1994	24	3	10	5	5	10	1	78	-54	0.2	0.2	24	25	74	267	
1995	22	2	8	6	3	13	1	67	-42	0.2	0.2	21	32	102	275	
1996	23	3	8	6	5	17	3	58	-35	0.2	0.2	17	20	89	362	
1997	26	4	8	7	3	11	3	55	-29	0.1	0.3	18	25	95	283	
1998	29	3	7	6	3	19	3	60	-36	0.1	0.3	20	10	134	267	
1999	28	3	8	5	2	11	3	58	-30	0.1	0.2	19	16	111	275	
2000	30	4	10	6	3	18	2	51	-16	0.1	0.2	16	13	111	333	
2001	33	4	10	6	3	12	1	52	-13	0.2	0.2	15	8	114	317	
2002	22	2	6	6	1	9	1	47	-23	0.1	0.2	16	11	110	228	
2003	24	2	7	4	1	7	1	45	-17	0.1	0.2	17	11	98	267	
2004	33	3	7	4	2	23	0	39	-11	0.1	0.1	16	7	82	273	
2005	36	3	9	4	1	13	1	35	-1	0.1	0.1	14	7	95	265	
2006	37	2	10	2	0	18	3	40	-12	0.1	0.1	16	8	92	275	
2007	33	3	5	3	3	24	2	41	-22	0.6	0.1	12	8	97	220	
2008	34	3	2	3	3	18	1	42	-16	0.6	0.1	11	7	93	213	
2009	44	3	2	3	3	25	1	38	-7	0.6	0.1	9	5	93	188	
b (/a)	<u>0.8</u>	-0.04	<u>-0.5</u>	-0.3	-0.1	0.2	-0.2	-2.7	3.0	0.0	-0.01	-0.7	-1.4	-0.3	<u>-6.2</u>	
100cm																
1992	26	4	16	7	0	21	18	139	-123	0.1	0.8	41	12	73	178	
1993	34	4	16	10	1	20	7	135	-100	0.1	0.6	38	13	87	125	
1994	28	2	13	7	1	14	2	145	-111	0.1	0.4	38	32	75	117	
1995	26	2	12	7	1	14	3	135	-109	0.2	0.4	38	40	69	117	
1996	29	3	11	6	1	16	3	130	-99	0.1	0.3	37	40	77	142	
1997	31	2	10	5	1	15	2	124	-91	0.1	0.3	36	40	80	133	
1998	27	2	10	5	1	16	2	118	-95	0.1	0.3	36	16	86	108	
1999	29	2	8	7	1	17	9	107	-88	0.1	0.3	34	20	86	100	
2000	30	2	11	8	1	17	15	99	-84	0.2	0.5	32	25	88	100	
2001	30	2	11	8	1	14	12	99	-77	0.2	0.4	29	16	85	104	
2002	24	1	9	9	1	12	14	85	-76	0.1	0.4	27	15	85	87	
2003	24	1	8	6	1	9	2	82	-57	0.1	0.3	23	14	81	86	
2004	26	1	9	6	2	18	6	79	-60	0.1	0.3	23	10	75	93	
2005	32	1	12	6	0	17	2	79	-51	0.1	0.3	23	11	75	85	
2006	33	1	10	6	0	15	1	81	-51	0.1	0.3	22	12	70	90	
2007	30	1	7	5	3	19	1	78	-53	0.6	0.3	16	11	74	73	
2008	30	2	9	4	3	17	1	77	-50	0.6	0.3	15	8	72	86	
2009	33	2	8	5	3	16	1	75	-44	0.6	0.2	14	10	76	75	
b (/a)	0.3	<u>-0.11</u>	<u>-0.4</u>	-0.1	0.1	0.0	-0.2	-4.6	4.6	0.0	<u>-0.02</u>	-1.6	-1.1	-0.3	-3.5	

In der organischen Auflage sind NO_3^- und SO_4^{2-} nur miteinander und mit Mn^{n+} (und K^+) hoch signifikant korreliert ($p < 0.001$), nicht jedoch mit Al^{n+} , Fe^{n+} , pH und DOC (Tab. 8). Dies lässt den Schluss zu, dass ihre Quelle nicht die organische Auflage selbst sondern der Kronenraum ist, in dem Säureäquivalente der NO_3^- - und SO_4^{2-} -Deposition durch den Austausch mit Mn^+ und K^+ (nicht dargestellt) gepuffert werden. Der DOC ist hochsignifikant mit dem pH (negativ) und mit Fe^{n+} , Al^{n+} und Mn^{n+} (negativ) korreliert, die über die Bildung organischer Säuren und Komplexbildner mobilisiert werden.

Tab. 8:

Rangkorrelative Zusammenhänge zwischen Stoffkonzentrationen im Bodensickerwasser (0 cm, 40 cm Tiefe) unter Buche im Bestand B1 für die hydrologischen Jahre 1993 bis 2009. fett: hochsignifikant mit $p < 0.001$.

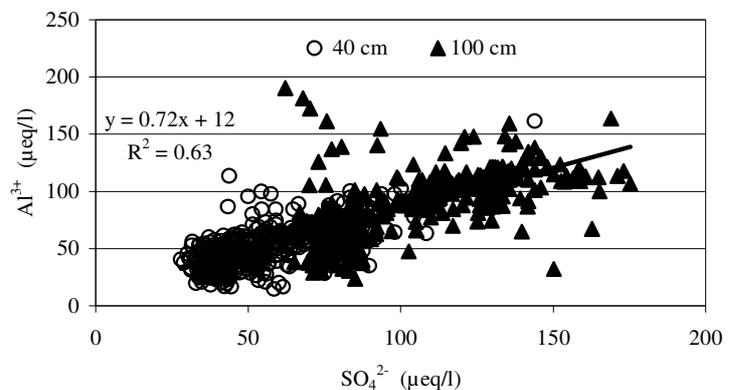
0cm	pH	Fe	Mn	Al	SO ₄	NO ₃
Fe	-0.47					
Mn	-0.44	0.49				n = 603
Al	-0.42	0.80	0.51			
SO ₄	-0.09	-0.10	0.44	-0.07		
NO ₃	0.03	-0.12	0.41	-0.07	0.69	
DOC	-0.59	0.81	0.63	0.72	0.00	-0.05

40cm	pH	Fe	Mn	Al	SO ₄	NO ₃
Fe	-0.03					
Mn	-0.27	-0.03				n = 383
Al	-0.61	-0.05	0.23			
SO ₄	-0.56	0.01	0.50	0.56		
NO ₃	-0.11	0.03	0.33	0.07	0.24	
DOC	-0.07	-0.24	0.29	-0.03	0.25	0.20

Im Bodensickerwasser in 40 cm Tiefe liegen andere korrelative Bezüge vor. Die enge Bindung des DOC zum pH verschwindet und seine Zusammenhänge mit den Schwermetallen werden deutlich loser. NO_3^- ist weiterhin, wenn auch deutlich schwächer mit Mn^{n+} und SO_4^{2-} korreliert und charakterisiert so die mit dem Sickerwasserstrom verlagerten Anteile. Neben Fe^{n+} , das in dieser Tiefe des Mineralbodens nur sehr geringe Anteile am Austauscher hat (s. Tab. 1, Kap. 2.1) weist auch Al^{n+} keine Beziehungen zum DOC und zu NO_3^- auf. Wesentliche Komponente der Azidität ist SO_4^{2-} , das als einziges Anion hochsignifikant negativ mit dem pH korreliert ist. Die Freisetzung von Mn^{n+} und insbesondere von Al^{n+} von den Bindungsplätzen des Austauschers gegen H^+ hängt offensichtlich mit SO_4^{2-} zusammen. Dieser Zusammenhang kann auch für das Sickerwasser in 100 cm Tiefe durch eine hochsignifikante gemeinsame Ausgleichsfunktion zwischen Al^{3+} und SO_4^{2-} (Abb. 4) beschrieben werden, die auf gleiche Systemeigenschaften des Sorptionskomplexes hindeutet.

Abb. 4:

Zusammenhang zwischen den Al^{n+} - und SO_4^{2-} -Konzentrationen ($\mu\text{eq/l}$) im Bodensickerwasser (40 cm, 100 cm Tiefe) unter Buche im Bestand B1. Die Ausgleichsfunktion ist mit $p < 0.001$ hochsignifikant.

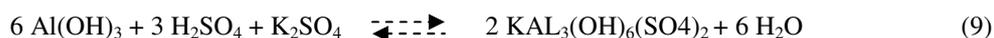


Im Vergleich mit dem Bestandesniederschlag (Abb. 2, Kap. 3.1) unter Buche sind die SO_4^{2-} -Konzentrationen im Bodensickerwasser in 40 cm Tiefe trendfrei um das 1.7 (± 0.3)-fache höher (Tab. 7, Kap. 3.2.1). Selbst wenn der Transpirationsbedarf des Buchenbestands vollständig aus dem Boden bis 40 cm Tiefe gedeckt würde, reichten die Verdunstungsverluste von maximal 600 mm/a (DIEFFENBACH - FRIES and BEUDERT 2007), entsprechend $\approx 37\%$ des Niederschlags, nicht aus, die SO_4^{2-} -Konzentrationen durch Lösungseinengung zu erzeugen. Dies gilt umso mehr für die SO_4^{2-} -Konzentrationen im Bodensickerwasser in 100 cm Tiefe, die, ebenfalls trendfrei, um das 3.3 (± 0.4)-fache höher sind als im Niederschlag.

Ob diese erhöhten Lösungskonzentrationen von Al^{3+} - und SO_4^{2-} auf Gleichgewichtsreaktionen mit Al^{3+} - und SO_4^{2-} -haltigen Mineralphasen zurückzuführen sind, kann über die Berechnung von Ionenaktivitätsprodukten (pIAP) und deren Vergleich mit den jeweiligen thermodynamischen Löslichkeitsprodukten abgeschätzt werden.

Ausgewiesen durch die Austauschbelegung (Tab. 1, Kap. 2.1) und die Lösungskonzentrationen erfolgt die Pufferung von eingetragener oder biochemisch erzeugter Säure zunächst durch die Freisetzung von Al^{3+} aus der Festphase (Reaktionsgleichung 7), wobei Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) als Modell für das in Hydroxiden und Tonmineralzwischen-schichten gebundene Al^{3+} dient (MATZNER and PRENZEL 1992).

NORDSTROM (1982) konnte anhand von Experimenten zeigen, dass die Zugabe von H_2SO_4 die Bildung von metastabilen Festphasen wie Alunit (Reaktionsgleichung 9) und Jurbanit (Reaktionsgleichung 8) ermöglicht.



Die Reaktionen sind reversibel: die Sorption von SO_4^{2-} erfolgt unter Säureverbrauch, während die Desorption gebundene Säure freisetzt bzw. Alkalinität verbraucht.

Die gemessenen Ionenaktivitätsprodukte (pIAP) für Gibbsit liegen im Mittel bei 32.1 (± 0.5) in 40 cm und 32.3 (± 0.3) in 100 cm Tiefe (Tab. 3 Anhang). Über den Vergleich mit dem Löslichkeitsprodukt $\text{pK}_L = 33.2$ lässt sich daraus eine mittlere Übersättigung der Lösung um eine Größenordnung abschätzen.

Die gemessenen Ionenaktivitätsprodukte (pIAP) für Alunit liegen im Mittel bei 82.9 (± 1.1) in 40 cm und 83.7 (± 0.8) in 100 cm Tiefe (Tab.3 Anhang). Verglichen mit dem Wertebereich für das Löslichkeitsprodukt (NORDSTROM 1982) von $\text{pK}_L = 83.4 - 85.6$ sind die Bodenlösungen in 40 cm Tiefe übersättigt, in 100 cm Tiefe gesättigt bzw. um zwei bis drei Größenordnungen übersättigt, wenn der obere Wert des pK_L als Maßstab dient

Die gemessenen Ionenaktivitätsprodukte (pIAP) für Jurbanit in den Bodensickerwässern liegen mit wenigen Ausnahmen über den gesamten Untersuchungszeitraum zwischen 17.5 und 18.5 (Abb. 5). Sie betragen im Mittel 18.1 (± 0.2) in 40 cm und 18.2 (± 0.2) in 100 cm Tiefe, wobei die Jahresmittelwerte lediglich zwischen 17.8 und 18.3 schwanken (Tab. 3 Anhang).

Die Ionenaktivitätsprodukte für diese Mineralphasen liegen im Rahmen der Ergebnisse von PRENZEL und SCHULTE - BISPING (1991) an Sättigungsextrakten von 2500 Waldböden in Deutschland: 32 – 34 für Gibbsit, 81 – 85 für Alunit und 17 – 18 für Jurbanit.

Verglichen mit dem thermodynamischen Löslichkeitsprodukt für die reine Mineralphase von $pK_L = 17.8$ sind die $pIAP$ für Jurbanit etwas zu hoch. Die mittleren Sättigungsindizes SI für Jurbanit (Abb. 5) variieren daher zwischen 0 und -0.3 in 40 cm und zwischen 0 und -0.5 in 100 cm.

Dies könnte auf Messungenauigkeiten beim pH - Wert zurückzuführen sein, die jedoch bei Gibbsit und Alunit aufgrund der Stöchiometrie der Verbindungen größere Bedeutung haben. Dagegen spricht jedoch, dass sich die seit 1994 leichte Untersättigung der Lösungen bezüglich Jurbanit ($SI < 0$) durch eine anhaltend geringe Variabilität auszeichnet.

Zu berücksichtigen sind zudem kinetische Aspekte der Sulfatsorption. In grobporenreichen, schnell

dränenden Böden wie auf der Fläche B1 (vgl. BEUDERT et al. 1994) dürften die Kontaktzeiten mit der Festphase vor allem in niederschlagsreichen Jahren zu kurz für die Einstellung von Lösungsgleichgewichten sein (COZZARELLI et al. 1987).

Die positiven bis ausgeglichenen Werte zu Beginn im Jahr 1993 könnten darauf hindeuten, dass in dieser Zeit der Übergang zwischen Nettosorption und Nettodesorption als Reaktion auf die nach 1987 schnell rückläufigen Säureinträge stattgefunden hat.

Die Annahme gleicher Systemeigenschaften im Hinblick auf den Sorptionskomplex bzw. die Freisetzung von Al^{3+} (Abb. 4, s. o.) wird durch die jeweils nahezu identischen $pIAP$ der Mineralphasen in beiden Tiefen gestützt. Die Kontrolle der Lösungskonzentrationen von SO_4^{2-} und Al^{3+} durch Jurbanit und/oder Alunit kann angenommen werden, weil ihre $pIAP$ den pK_L über den gesamten Zeitraum hinweg entsprechen. Durch Desorption reversibel gebundener Anionen, die durch steigende pH - Werte (CHAO et al. 1965) und abnehmende Sulfatkonzentrationen im Bestandesniederschlag (REUSS u. JOHNSON 1986) gefördert werden, bleiben die SO_4^{2-} und Al^{3+} - Konzentrationen auf einem gegenüber dem Niederschlag deutlich erhöhten Niveau.

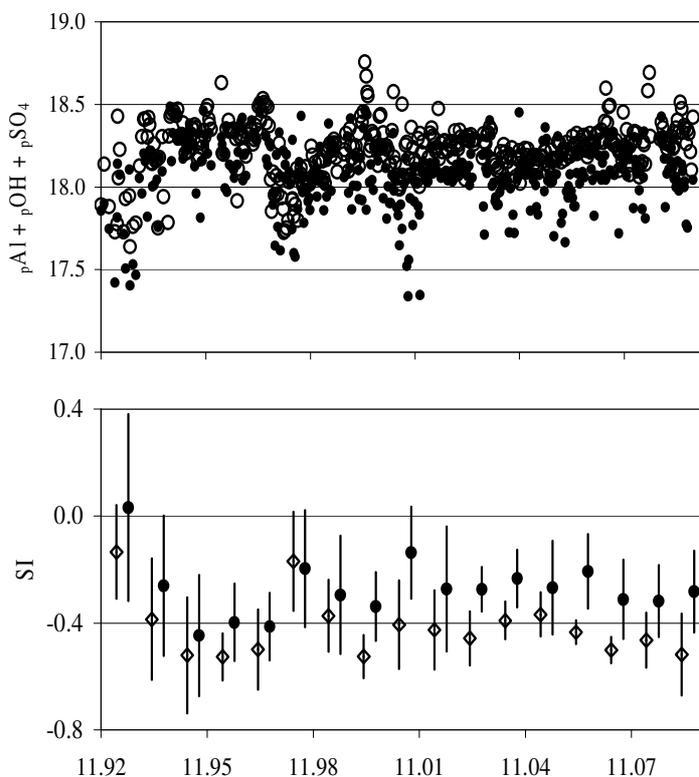


Abb. 5:
oben: Ionenaktivitätsprodukt für Jurbanit ($pAl + pOH + pSO_4$)
im Bodensickerwasser unter Buche (40 cm, 100 cmTiefe)
unten: Sättigungsindex $SI = \log(IAP/K_L)$ für $K_L = 10^{-17.8}$

Die Aufstellung von Input - Outputbilanzen für SO_4^{2-} verdeutlicht, dass die Systemausträge über das Bodensickerwasser gegenwärtig noch nicht im Gleichgewicht mit den Einträgen stehen. Die Gesamtdepositionsraten, die bei SO_4^{2-} den Einträgen mit der Kronentraufe entsprechen, gingen von 1992 bis 2009 von 0.6 keq/ha auf weniger als 0.3 keq/ha zurück (Abb. 6). Der Trend ist mit -0.018 keq/ha/a hochsignifikant. Die Austräge mit dem Bodensickerwasser in 100 cm Tiefe, berechnet als Produkt aus Jahresmedian und der Differenz aus Jahresniederschlag minus angenommener Verdunstung von 550 mm/a (BEUDERT und BREIT 2009), gingen von 1.24 keq/ha auf 0.67 keq/ha zurück (Tab. 7 Anhang). Der Trend ist signifikant und mit -0.033 keq/ha/a annähernd doppelt so groß wie der Trend der Einträge (Abb. 6). Er entspricht stöchiometrisch dem signifikanten Austragstrend für Al^{3+} von -0.038 keq/ha/a. Der Beitrag der SO_4^{2-} - Desorption im Boden zum Austrag aus dem System (Residual der Bilanzgleichung) weist eine Tendenz von 0.017 keq/ha/a auf und macht im Mittel der Jahre 60% ($\pm 7\%$) aus. Unter der Annahme, dass sich der SO_4^{2-} - Eintrag auf dem Niveau der letzten 10 Jahre einpendelt (0.29 ± 0.04 keq/ha/a) und der Austragstrend erhalten bleibt, könnten ab dem Jahr 2020 ausgeglichene SO_4^{2-} - Bilanzen erwartet werden.

Die Gesamtdepositionsraten der Nährkationen (BC) weisen eine lediglich schwache Tendenz von -0.005 keq/ha/a auf, die dem Trend der Austragsraten annähernd entspricht (-0.004 keq/ha/a). Die Bilanz ist im Mittel positiv, wobei die Einzelbilanzen für K^+ und Ca^{2+} durchgehend positiv, für Mg^{2+} meist schwach negativ sind (Tab. 7 Anhang).

Der Buchenbestand ist somit eine Nettosenke für Nährkationen (BEUDERT und BREIT 2000). Auch der eingetragene Stickstoff wird fast vollständig im Ökosystem zurückgehalten. Sein Nettoeffekt für die Säurebelastung des Bodens ist daher gegenwärtig sehr gering (Tab. 7 Anhang).

Die Säurebelastung des Bodens und die Freisetzung von Al^{3+} erfolgt, solange der eingetragene Stickstoff vollständig zurückgehalten wird, weiterhin durch die Freisetzung von SO_4^{2-} aus mobilisierbaren Speicherverbindungen.

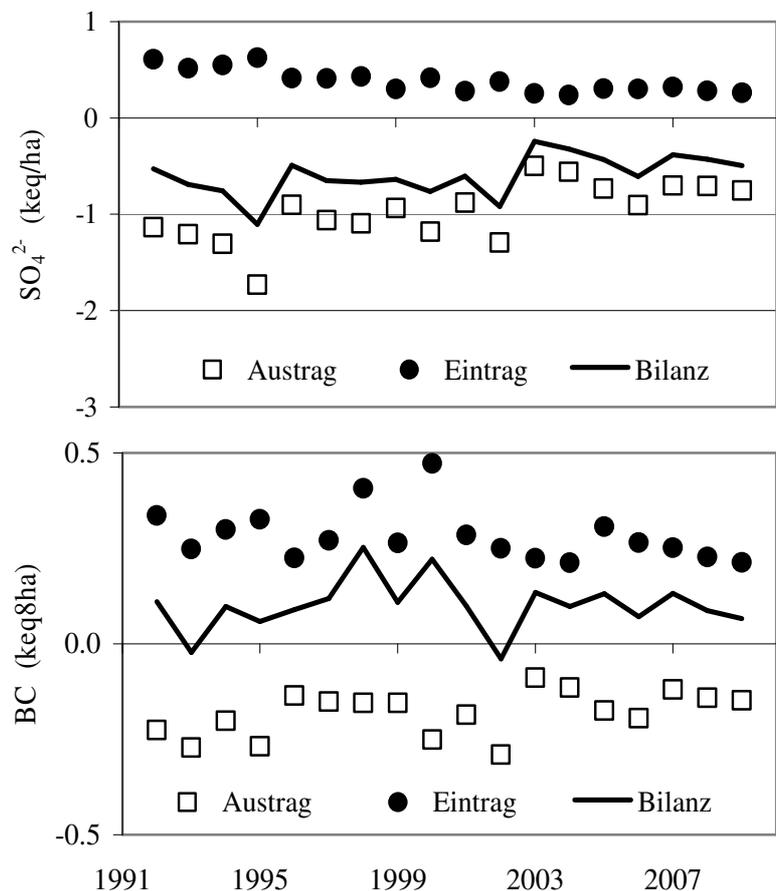


Abb. 6: Stoffbilanzen für den Buchenbestand B1 für SO_4^{2-} und für die Summe aus K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} (BC) in keq/ha (Erläuterungen im Text).

3.2.2 Natürliche Störungen

Eine mit dem Bodensickerwasser unter Buche vergleichbare Reaktion der SO_4^{2-} - Konzentrationen (Mediane) auf die stark rückläufigen SO_4^{2-} - Einträge (Tab. 6, Kap. 3.1) kann im Fichtenbestand F1 zunächst nur für das Sickerwasser der organischen Auflage festgestellt werden. Die SO_4^{2-} weisen einen hochsignifikanten Trend von $-5.2 \mu\text{eq/l/a}$ auf (Abb. 7 oben), ausgehend von mehr als $100 \mu\text{eq/l}$ im Jahr 1992 auf weniger als $20 \mu\text{eq/l}$ im Jahr 2009 (Tab. 9).

Für das Sickerwasser in 40 cm Tiefe kann zumindest qualitativ ein Rückgang der SO_4^{2-} - Konzentrationen von etwa 200 auf $130 \mu\text{eq/l}$ erkannt werden, der durch starke Einbrüche auf $100 \mu\text{eq/l}$ zwischen 1997 und 2000 unterbrochen worden war. Dieser Einbruch vollzog sich hinsichtlich Verlauf und Ausmaß in 40 und 100 cm Tiefe nahezu zeitgleich. Das Konzentrationsniveau zu Beginn und Ende der Zeitreihe unterscheidet sich jedoch wenig ($250 - 200 \mu\text{eq/l}$).

Dieser Einbruch der SO_4^{2-} - Konzentrationen ging einher mit dem vollständigen Absterben des Bestandes in den Jahren 1996 und 1997 (Kap. 2.1) nach Befall durch Buchdrucker. Für die unter annähernden Gleichgewichtsbedingungen im Altbestand mineralisierten Nährstoffe, insbesondere N, fehlte mit dem abgestorbenen Baumbestand der wesentliche Verbraucher. Zusätzlich gelangten große Mengen an leicht abbaubarer Biomasse des absterbenden Bestandes (Feinwurzeln, Nadeln) auf und in den Boden und wurden mikrobiell umgesetzt. Der drastische Anstieg des NO_3^- von im Mittel unter $200 \mu\text{eq/l}$ auf mehr als $1600 \mu\text{eq/l}$ in 40 cm Tiefe und $1400 \mu\text{eq/l}$ in 100 cm Tiefe ist der quantitativ eindrucksvollste Beleg der überschießenden Mineralisation von organischer Substanz (Abb. 7 Mitte).

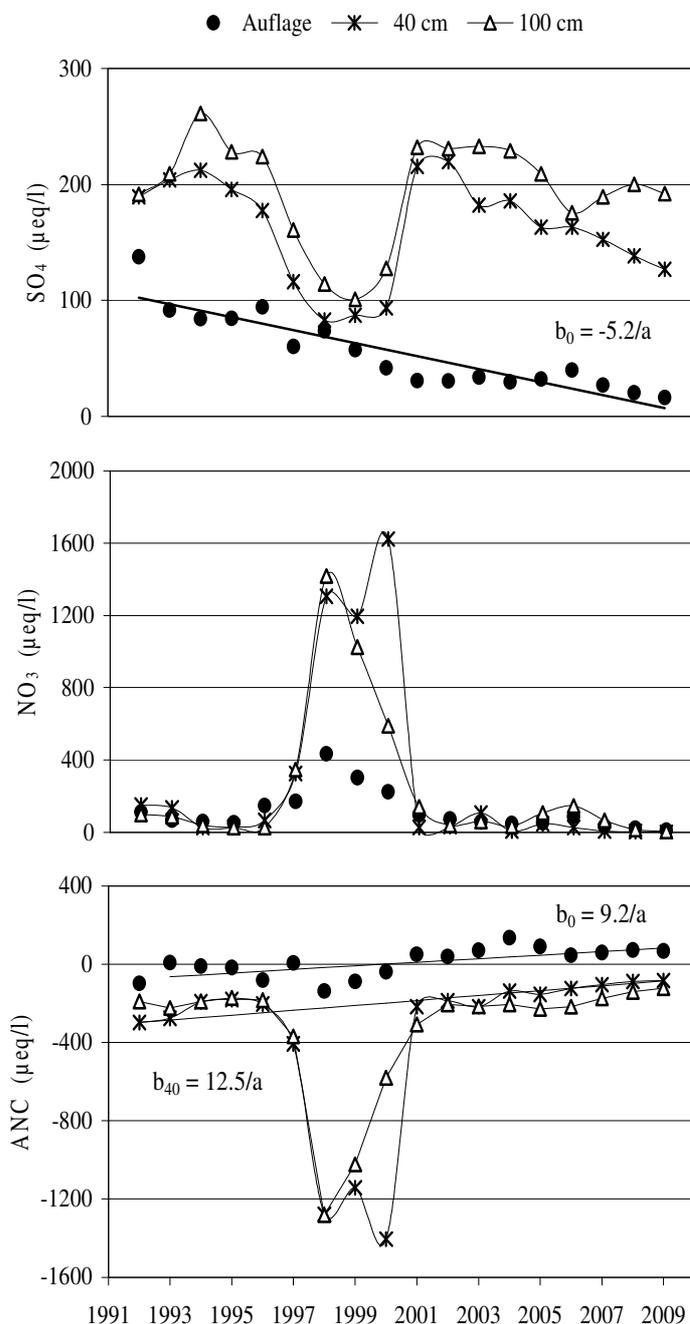


Abb. 7:

Jahresmediane der Stoffkonzentrationen im Bodenwasser unter Fichte in 0cm, 40cm und 100 cm Tiefe.

Die Signifikanz (MANN-KENDALL) der Trendfunktion b (Tab. 9, s. u.) ist $p < 0.001$ für SO_4^{2-} und $p < 0.01$ für ANC

Tab. 9: Mediane der Stoffkonzentrationen im Bodensickerwasser verschiedener Tiefen unter Fichte F1.
Trendfunktionen b nach SEN (/a) für den Zeitraum 1992 bis 2009.
Signifikanz (MANN - KENDALL): fett p < 0.001; unterstrichen p < 0.01; kursiv p < 0.05

0cm	Na	K	Ca	Mg	NH ₄	Cl	NO ₃	SO ₄	ANC	Fe	Mn	Al	H ⁺	SiO ₂	DOC
	[µeq/l]									[µmol/l]					
1992	7	55	104	32	105	48	112	137	-97	0.7	6.4	5	79	25	
1993	18	37	109	30	80	34	68	92	9	1.6	8.2	6	126	29	6667
1994	16	41	95	34	51	26	59	84	-10	0.9	9.6	4	79	31	2629
1995	15	28	81	22	23	27	52	84	-17	0.8	6.7	3	100	33	2704
1996	16	54	116	35	119	39	148	94	-82	1.4	8.0	5	126	75	5888
1997	21	143	98	38	82	34	170	60	7	1.8	8.0	8	126	89	5183
1998	26	96	229	85	222	25	433	74	-136	1.9	17.5	9	200	130	6083
1999	20	62	127	47	94	25	303	57	-88	1.1	12.8	5	200	64	2771
2000	19	66	150	47	75	19	223	42	-38	1.3	16.2	4	158	92	4483
2001	13	41	114	35	31	14	95	31	51	1.4	11.6	6	126	71	3746
2002	9	22	132	34	15	11	74	30	40	1.5	10.9	5	105	64	3862
2003	15	51	108	27	36	14	56	34	71	1.8	8.8	5	63	62	4498
2004	18	42	129	32	17	16	48	30	136	2.5	9.8	7	90	88	5010
2005	15	31	130	30	20	12	53	32	91	2.1	8.6	6	69	86	4426
2006	17	67	101	29	32	18	87	40	47	2.5	7.7	8	79	61	4272
2007	19	52	66	22	8	18	34	27	59	2.2	5.6	6	81	61	3712
2008	20	29	61	16	8	18	21	20	72	1.8	3.8	6	51	46	3029
2009	17	35	55	15	9	14	11	16	68	1.9	2.9	6	57	51	2883
b (/a)	0.1	-0.8	-1.9	-1.0	<u>-5.5</u>	<u>-1.5</u>	-7.4	<u>-5.2</u>	<u>9.2</u>	<u>0.1</u>	-0.3	0.1	-3.6	1.1	-75.3
40cm															
1992	27	4	24	25	3	31	151	189	-297	0.1	4.1	85	46	63	164
1993	34	7	26	22	3	32	136	204	-276	0.1	5.8	81	41	68	167
1994	26	4	19	17	2	17	27	212	-191	0.1	3.4	57	45	67	133
1995	19	5	17	20	1	17	29	196	-180	0.1	3.4	54	50	60	133
1996	24	6	22	19	1	20	66	178	-203	0.1	3.1	64	50	73	129
1997	40	8	31	37	1	55	326	116	-406	0.1	5.2	131	63	81	133
1998	33	9	56	49	1	42	1307	83	-1278	0.1	12.5	445	63	91	150
1999	24	9	34	55	1	22	1196	87	-1143	0.1	12.2	371	79	137	167
2000	27	21	73	158	1	23	1622	93	-1405	0.1	31.5	463	79	141	200
2001	16	26	20	27	1	5	26	215	-216	0.1	6.1	52	25	147	167
2002	12	29	22	20	1	5	32	220	-187	0.1	4.9	55	27	150	129
2003	14	25	26	23	1	14	107	182	-217	0.1	4.6	64	28	127	103
2004	16	15	21	13	2	12	6	186	-137	0.1	2.5	41	19	115	93
2005	20	18	24	16	1	12	47	163	-154	0.1	2.6	43	20	111	79
2006	22	16	31	16	0	7	27	163	-124	0.1	2.2	36	20	103	92
2007	18	13	24	12	3	13	7	153	-104	0.6	1.5	26	17	104	89
2008	23	11	20	11	3	10	4	138	-87	0.6	1.2	24	14	91	85
2009	18	9	16	10	3	8	1	127	-83	0.6	0.9	23	14	91	76
b (/a)	-0.6	0.7	-0.1	-0.8	0.00	<u>-1.3</u>	-6.7	-3.3	<u>12.5</u>	0.00	<u>-0.3</u>	<u>-3.6</u>	<u>-2.1</u>	2.7	<u>-4.6</u>
100cm															
1992	32	9	58	32	3	33	98	192	-190	0.1	3.3	55	25	78	248
1993	42	10	54	30	3	37	85	209	-223	0.1	4.9	63	35	87	132
1994	40	8	47	39	2	26	39	261	-190	0.1	4.1	57	40	76	100
1995	35	7	37	30	1	23	27	228	-171	0.1	3.4	50	50	71	100
1996	36	9	31	27	1	20	27	224	-184	0.1	3.0	57	50	77	108
1997	45	13	50	50	1	65	347	161	-368	0.1	5.9	117	50	80	104
1998	55	14	117	97	1	65	1418	114	-1283	0.1	16.2	442	50	93	92
1999	33	18	95	89	1	27	1026	101	-1022	0.1	13.5	337	63	101	100
2000	25	18	54	53	1	18	589	128	-580	0.1	11.0	195	50	105	100
2001	20	13	34	29	1	12	140	232	-308	0.1	5.4	85	25	102	92
2002	16	11	27	20	1	9	40	231	-204	0.1	4.3	61	25	107	73
2003	20	14	27	21	1	12	61	233	-214	0.1	4.1	64	25	99	79
2004	21	14	29	20	2	16	33	229	-205	0.1	3.5	60	21	96	77
2005	23	17	35	27	1	14	107	209	-228	0.1	3.6	68	23	100	66
2006	28	16	44	28	0	10	145	176	-217	0.1	3.9	63	23	101	64
2007	22	15	37	24	3	13	66	189	-174	0.6	3.5	48	20	105	56
2008	22	16	31	21	3	12	16	200	-141	0.6	2.7	39	14	97	61
2009	20	14	31	17	3	11	5	192	-122	0.6	2.2	37	15	99	55
b (/a)	-1.3	0.4	-1.3	-1.0	0.00	<u>-1.3</u>	-4.6	-1.0	4.0	0.00	-0.1	-1.4	<u>-1.5</u>	1.6	<u>-4.4</u>

Zudem weisen auch K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} zwischen 1997 und 2000 um das Zwei- bis Vierfache erhöhte Konzentrationen in beiden Mineralbodentiefen auf (Tab. 9), die wegen der nur geringen Anstiege beim SiO_2 als überwiegend organisch gebunden anzusprechen sind. Bemerkenswert ist, dass die Cl^- - Konzentrationen, die gemeinhin als inert in solchen Ökosystemen angesehen werden und deshalb als Tracer zur Aufstellung von Wasser- und Stoffbilanzen genutzt werden (MANDERSCHIED et al. 1995), in den beiden ersten Jahren nach dem Absterben (1997, 1998) um das Zwei- bis Dreifache gegenüber dem Zeitraum davor erhöht sind (Tab. 9). Aufgrund der kurzen Dauer von 2 Jahren im Anschluss an das Absterben des Bestands lässt sich vermuten, dass diese Cl^- - Äquivalente der leicht abbaubaren Bestandesbiomasse entstammen. Ein Indiz hierfür ist, dass die Cl^- - Konzentrationen der Auflagesickerwässer bereits ein Jahr zuvor, also mit dem beginnenden Absterben in den Jahren 1996 und 1997 erhöht waren. Aufgrund der nur kurzen Dauer erhöhter Cl^- - Konzentrationen im Bodensickerwasser sind Cl^- - basierte Bilanzen über längere Mittelungs- bzw. Kumulierungszeiträume wenig beeinträchtigt und lassen sich sowohl auf Bestandesebene wie auf Einzugsgebietsebene erfolgreich aufstellen (BEUDERT und BREIT 2010). In allen drei Entnahmetiefen unterliegen die Cl^- - Konzentrationen zudem einem signifikanten negativen Trend von -1.3 bis -1.5 $\mu eq/l/a$, der zum einen auf vormals nennenswerte Cl^- - Einträge aus anthropogenen Quellen hinweist, zum anderen natürlich auch dem Verdünnungseffekt durch niedrigere Evaporationsverluste und höhere Sickerwasserraten nach dem Absterben geschuldet ist.

Überschussmineralisation und Salpetersäureproduktion haben einen starken Einbruch der ANC von durchschnittlich -200 $\mu eq/l/a$ auf -1400 $\mu eq/l/a$ in 40 cm Tiefe und -1300 $\mu eq/l/a$ in 100 cm Tiefe hervorgerufen (Abb. 7, Tab. 9, s. o.). Dennoch liegt in 40 cm Tiefe zwischen 1992 und 2009 ein signifikant positiver Trend der ANC von 12.5 $\mu eq/l/a$ vor, der dem negativen Trend bei SO_4^{2-} und H^+ zuzuschreiben ist. Anders als auch im Auflagesickerwasser, dessen ANC signifikant um 9.2 $\mu eq/l/a$ anstieg und seit 2001 andauernd im positiven Wertebereich ist, ist die Zunahme in 100 cm Tiefe um 4.0 $\mu eq/l/a$ statistisch nicht absicherbar.

Ein geringer Teil der gebildeten Salpetersäure war im Mineralboden als Erhöhung der Protonenaktivität messbar, die über den gesamten Zeitraum jedoch in 40 und 100 cm Tiefe einem signifikanten rückläufigen Trend von -2.1 und -1.5 $\mu eq/l/a$ folgt (Tab. 9). Der größte Teil der produzierten Säure wurde durch die Freisetzung von Al^{n+} , in geringem Ausmaß auch von Mn^{n+} gepuffert. Im Vergleich zu 1996 stiegen die Al^{n+} - Konzentrationen in den Jahren 1998 bis 2000, in beiden Mineralbodentiefen ähnlich, um rund das Achtfache bis 463 $\mu mol/l$ an (Tab. 9). In 100 cm Tiefe ist Rückgang der Al^{n+} - Konzentrationen (-1.4 $\mu mol/l/a$) von etwa 55 (1992) auf 37 $\mu mol/l$ (2009) statistisch nicht absicherbar, in 40 cm Tiefe dagegen mit -3.6 $\mu mol/l/a$ von etwa 85 auf 23 $\mu mol/l$ signifikant.

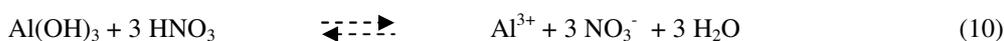
Um die Bedeutung verschiedener Versauerungsmechanismen im Boden der Dauerbeobachtungsfläche F1 zu untersuchen, wurde der Zeitraum der massiven Veränderungen der Bodensickerwasserchemie durch den Buchdrucker anhand des Auftretens überdurchschnittlich hoher NO_3^- - Konzentrationen abgegrenzt. Der Beginn war eindeutig auf den Oktober 1996 (40 cm Tiefe) bzw. Januar 1997 (100 cm Tiefe) zu terminieren. Das Ende wurde über das erneute Erreichen von niedrigen NO_3^- - Konzentrationen wie in den Jahren vor dem Absterben festgelegt: November 2000 für 40 cm Tiefe und April 2001 für 100 cm Tiefe. Wegen des Auftretens nachfolgender kleinerer NO_3^- - Peaks (z. B. 2003) entstehen durch diese Terminierung

stärkere Wertestreuungen und Unschärfen in den Auswertungen, die jedoch die Erkennbarkeit der qualitativen Veränderungen im System nicht beeinträchtigen.

Bis zum September 1996 war die aus der SO_2 – Oxidation stammende Schwefelsäure das Hauptagens der Bodenversauerung und ist es seit Dezember 2000 wieder. In der doppellogarithmischen Auftragung (40 cm Tiefe) sind die freigesetzten Al^{3+} - Konzentrationen hochsignifikant positiv mit den SO_4^{2-} - Konzentrationen korreliert, ebenso mit den NO_3^- - Konzentrationen (Abb. 8).

An den Regressionskoeffizienten der Beziehungen von $b = 0.25$ für NO_3^- und $b = 1.55$ für SO_4^{2-} lässt sich die geringe stöchiometrische Bedeutung des NO_3^- für die Freisetzung von Al^{3+} erkennen, auch wenn das Bestimmtheitsmaß einen engeren Zusammenhang mit NO_3^- anzeigt ($r^2 = 0.65$ versus 0.47). Im Zeitraum der massiven Veränderungen der Bodensickerwasserchemie nach dem Absterben durch den Buchdrucker (10/1996 - 11/2000) waren die Al^{3+} - Konzentrationen hochsignifikant negativ mit den SO_4^{2-} - Konzentrationen korreliert ($r^2 = 0.63$), wobei der Einschluss späterer, deutlich kürzerer Nitrifikationsperioden (s. o.) zu engeren Beziehungen führen würde. Dagegen waren die Al^{3+} - Konzentrationen in diesem Abschnitt hochsignifikant positiv ($r^2 = 0.97$) mit NO_3^- korreliert. Am Regressionskoeffizienten der Beziehung ($r^2 = 0.82$) lässt sich bei der Freisetzung von Al^{3+} ein fast stöchiometrischer Umsatz der Salpetersäure erkennen.

Als Quelle der Al^{3+} können austauschbare Ionen und Zwischenschichtionen angenommen werden (Gibbsit), die mit Salpetersäure unter Pufferung der H^+ nach Gleichung 10 umgesetzt werden



Im Vergleich mit dem Bestandesniederschlag (Abb. 2, Kap. 3.1) des Fichtenbestands F1 sind die SO_4^{2-} - Konzentrationen im Bodensickerwasser in 40 und 100 cm Tiefe bis 1999 um das

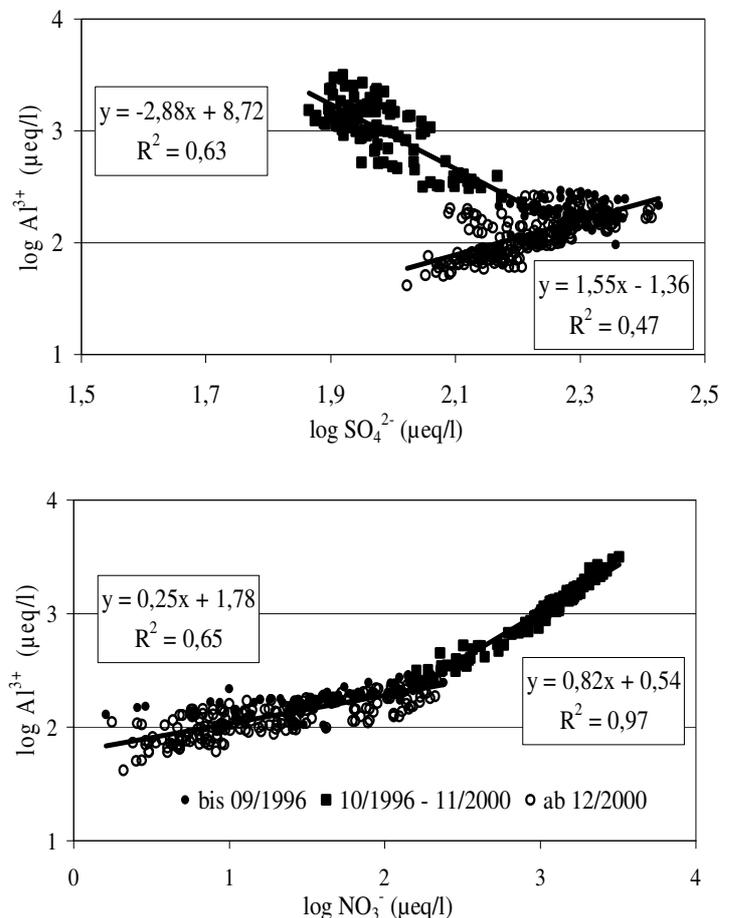


Abb. 8:
Zusammenhang zwischen den Al^{3+} - Konzentrationen und den SO_4^{2-} - (oben) bzw. NO_3^- Konzentrationen (unten) im Bodensickerwasser unter Fichte (40 cm Tiefe).
Die doppellogarithmische Ausgleichsfunktionen sind mit $p < 0.001$ hochsignifikant.

Zwei- bis Vierfache höher (Tab. 9, s. o.). Die Verdunstungsverluste von maximal 800 mm/a (DIEFFENBACH - FRIES and BEUDERT 2007), entsprechend $\approx 50\%$ des Niederschlags und dem Oberboden bis 40 cm Tiefe zugeordnet, reichen nicht aus, diese SO_4^{2-} -Konzentrationen durch Lösungseinkung zu erzeugen. Ab dem Jahr 2000 (2001) erreichten die SO_4^{2-} -Konzentrationen in 40 (100) cm Tiefe wieder das Niveau der Jahre bis 1996, während sie im Niederschlag, der nun kein Bestandesniederschlag mehr war, stark rückläufig waren. In der Folge lagen die SO_4^{2-} -Konzentrationen in 40 cm und 100 cm Tiefe um das Elf- bis sechsfache höher als im Niederschlag mit insgesamt abnehmender Tendenz (Tab. 9, s. o.). Die Enge der Beziehungen von Al^{3+} zu SO_4^{2-} , sowohl der negativen in der Phase der Dominanz des NO_3^- als auch der positiven vor und nach dieser Phase (Abb. 7, s. o.), lässt einen zentralen Mechanismus vermuten, der die SO_4^{2-} -Konzentrationen kontrolliert.

Dazu wurden wiederum die gemessenen Ionenaktivitätsprodukte (pIAP) für die in Kap. 3.2.1 beschriebenen Festphasen berechnet und zu den thermodynamischen Löslichkeitsprodukten pK_L in Bezug gesetzt. Die pIAP für Gibbsit liegen im Mittel bei 32.6 (± 0.3) in 40 cm und 32.5 (± 0.3) in 100 cm Tiefe, die verglichen mit dem Löslichkeitsprodukt $\text{pK}_L = 33.2$ eine Übersättigung der Lösung um weniger als eine Größenordnung anzeigen (Tab. 4 Anhang). Für Alunit liegen die mittleren Ionenaktivitätsprodukte (pIAP) bei 82.4 (± 0.7) in 40 cm und 82.3 (± 0.5) in 100 cm Tiefe (Tab. 4 Anhang).

Im Vergleich zum Wertebereich des pK_L (83.4 - 85.6, s. o.) sind die Bodenlösungen in beiden Tiefen um eine bzw. drei Größenordnungen übersättigt.

Dagegen betragen die pIAP für Jurbanit (Abb. 9) in den Bodensickerwässern im Mittel 17.7 in 40 cm (± 0.1) und in 100 cm Tiefe (± 0.1), wobei die Jahresmittelwerte lediglich zwischen 17.5 und 17.9 schwanken (Tab. 4 Anhang). Die Einzelwerte liegen mit wenigen Ausnahmen im gesamten Untersuchungszeitraum zwischen 17.0 und 18.5. Die mittleren jährlichen Sättigungsindices (SI) weisen während der Phase der Überschussmineralisation Übersättigungen um eine halbe Größenordnung in 40 cm Tiefe an, schwanken vor und nach dieser Phase sowie durchgehend in 100 cm Tiefe jedoch nur sehr wenig um den Nullwert (Sättigung).

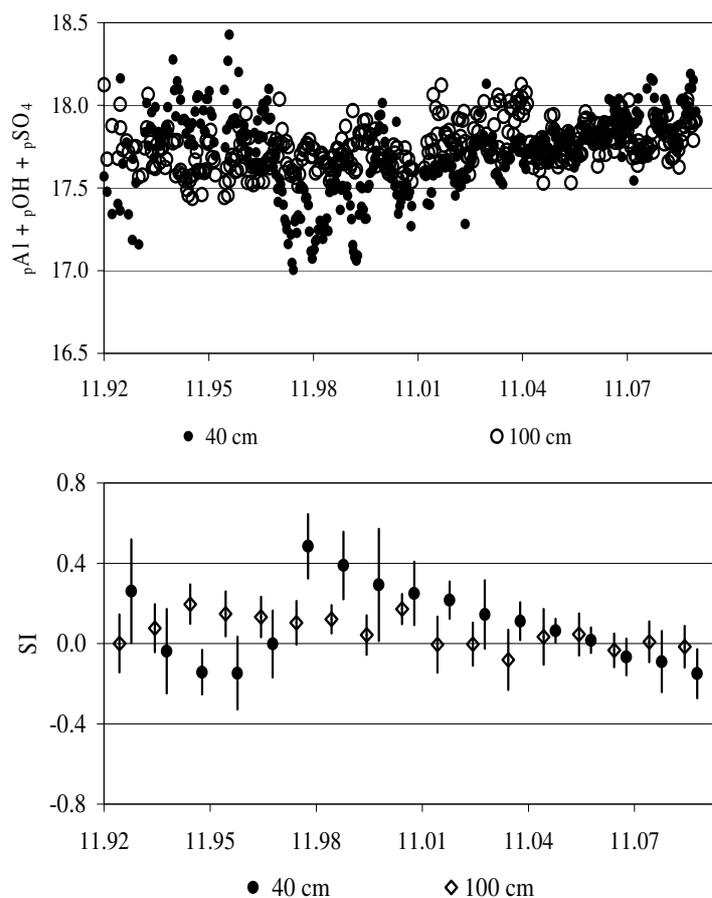


Abb. 9:
oben: Mittlere Ionenaktivitätsprodukte für Jurbanit im Bodensickerwasser unter Fichte (40 cm, 100 cm Tiefe)
unten: Sättigungsindex $\text{SI} = \log(\text{IAP}/\text{K}_L)$ für $\text{K}_L = 10^{-17.8}$

Wie unter Buche liegen die Ionenaktivitätsprodukte unter Fichte im Rahmen der Ergebnisse von PRENZEL und SCHULTE - BISPING (1991) an Sättigungsextrakten von 2500 Waldböden in Deutschland: 32 – 34 für Gibbsit, 81 – 85 für Alunit und 17 – 18 für Jurbanit.

Die Salpetersäurebildung aus frischer Bestandesbiomasse und Bodenumus war für vier bis fünf Jahre nach dem Absterben des Fichtenbestands F1 der maßgebliche Versauerungsmechanismen im Boden. Die Pufferung der H^+ über die Freisetzung von Al^{3+} kann im gesamten Untersuchungszeitraum anhand der Sättigungsindizes dem Gibbsit als Modellsubstanz für austauschbares und in Zwischenschichten gebundenes Al^{3+} zugeordnet werden. Die Kontrolle über SO_4^{2-} in den Bodenwässern erfolgt offensichtlich über Jurbanit als Modellsubstanz für Al - Hydroxo - Sulfatverbindungen, belegt durch die Sättigungsindizes, die nur während der Phase der Überschussnitrifikation geringe Übersättigung in 40 cm Tiefe anzeigten. Die Kontrolle durch Jurbanit als Festphase erniedrigte in dieser Phase wegen der stark ansteigenden pOH die SO_4^{2-} - Konzentrationen weit über das im Gleichgewicht mit den SO_4^{2-} - Konzentrationen im Niederschlag stehende Niveau hinaus. Nach dem Ende der Überschussnitrifikation folgen die SO_4^{2-} - Konzentrationen im Bodenwasser wieder dem Trend in der Deposition. Mit den SO_4^{2-} - Konzentrationen bremst Jurbanit ebenso den Anstieg der pH - Werte und kontrolliert die Freisetzung von Al^{3+} .

Die Input - Outputbilanzen für den Fichtenbestand F1 verdeutlichen die starke Auslenkung des Stoffhaushalts nach dem Absterben des Bestands (Abb. 10). Die Bilanzen für NO_3^- waren bis 1996 schwach positiv und wiesen eine Tendenz zu ansteigender Nettoexportion auf. Von 1997 bis 2001 lag der Nettoexport in der Summe bei 36 keq/ha, die maximale Jahresrate (1998) bei 14.7 keq/ha. Die Nettoausträge des SO_4^{2-} waren währenddessen deutlich reduziert, während sie bei den Kationen (BC: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) gegenüber vorher und nachher mit bis zu 2 keq/ha/a höchstens verdoppelt waren. Seit 2002 sind die NO_3^- - Bilanzen wieder ausgeglichen. Die Al^{3+} - Nettoausträge folgen den NO_3^- - Bilanzen zwischen 1997 und 2001 fast stöchiometrisch und liegen zum Ende der Zeitreihe mit Exportraten von < 2 keq/ha/a auf dem Niveau zu Beginn der Zeitreihe.

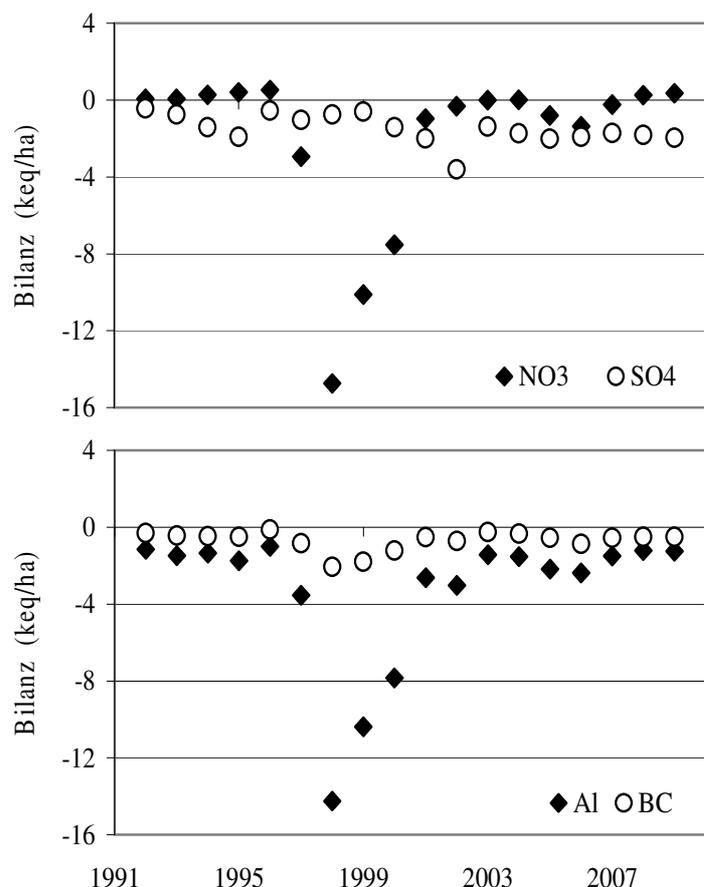


Abb. 10: Stoffbilanzen für den Fichtenbestand F1 für SO_4^{2-} , NO_3^- , Al^{3+} und für BC (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) in keq/ha (siehe Text).

Mit der begründeten Annahme, dass die Überschussnitrifikation in den ersten Jahren nach dem Absterben von Fichtenbeständen ein ebenso flächiges Phänomen wie das Absterben selbst ist (Tab. 2 Anhang), waren ihre chemischen Fingerabdrücke (Tab. 8 Anhang) wegen der hohen Sickerwasserraten innerhalb weniger Jahre auch im Grundwassers zu erwarten.

Im Grundwasser der Messstelle 2213000 (Tab. 2, Karte 1 Anhang), das mit Wasserständen von ein bis sieben Meter unter Geländeoberfläche schnell fließende Grundwasser im Granitzersatz darstellt, stiegen die NO_3^- -Mediane nach dem bis 1998 rückläufigem Trend sehr schnell von $24 \mu\text{eq/l}$ auf $310 \mu\text{eq/l}$ im Jahre 2002 (Abb. 11 unten). Bis 2009 waren sie bereits auf weniger als $50 \mu\text{eq/l}$ abgesunken.

Die Basenkationen (BC) folgten diesem Verlauf mit einem An- und Abstieg von $200 \mu\text{eq/l}$ auf $380 \mu\text{eq/l}$ und zurück. Aus dem Vergleich mit den Sickerwasserkonzentrationen unter Fichte (Tab 9, Kap. 3.2.2) und Buche (Tab 7, Kap. 3.2.1) wird klar, dass der Eintrag mit dem Bodenwasser diesen Konzentrationsverlauf nicht erklären

kann. Vielmehr ist die Mineralisierung des schnellen Grundwassers das Ergebnis der Pufferung der eingetragenen Säure durch die Hydrolyse von Mineralen.

Der als signifikant berechnete negative Trend der SO_4^{2-} -Mediane von -2.6 eq/l/a (Abb. 11 oben) resultiert aus dem starken Rückgang zwischen 1998 ($94 \mu\text{eq/l}$) und 2005 ($45 \mu\text{eq/l}$). Er beginnt nach dem Ende des rückläufigen Trends in der SO_4^{2-} -Deposition (Abb. 2, Kap. 3.1) und mit dem steilen Anstieg der NO_3^- . Zusammenfallend mit der Trendumkehr bei den NO_3^- stiegen die SO_4^{2-} bis 2009 wieder auf $73 \mu\text{eq/l}$, wobei dies lediglich eine Ausgleichreaktion darstellen dürfte, die den langfristig rückläufigen Trend nicht bricht.

Auch im Umsatzraum des schnellen Grundwassers scheinen die Lösungskonzentrationen von SO_4^{2-} (und Al^{3+}) durch annähernde Gleichgewichtseinstellung mit Jurbanit als Festphase kontrolliert zu werden (Abb. 3 Anhang). Die Jahresmittel der Ionenaktivitätsprodukte lagen trendfrei im Bereich von 17.5 bis 19, im Mittel bei $18.3 (\pm 0.14)$, die Standardabweichung des gesamten Datensatzes beträgt ± 0.27 . Der Sättigungsindex (-0.50) zeigt eine Untersättigung der Lösungen an, während die Indizes für Gibbsit und Alunit Übersättigung um vier bis sieben Größenordnungen anzeigen. Zum Höhepunkt der NO_3^- im Jahr 2002 erreichte die ANC negative Werte und mit $-31 \mu\text{eq/l}$ ihren minimalen Jahresmedian, während die Al^{3+} mit $10 \mu\text{mol/l}$ und H^+ mit $4 \mu\text{mol/l}$ (Tab. 11 Anhang) ihre Maximalwerte hatten.

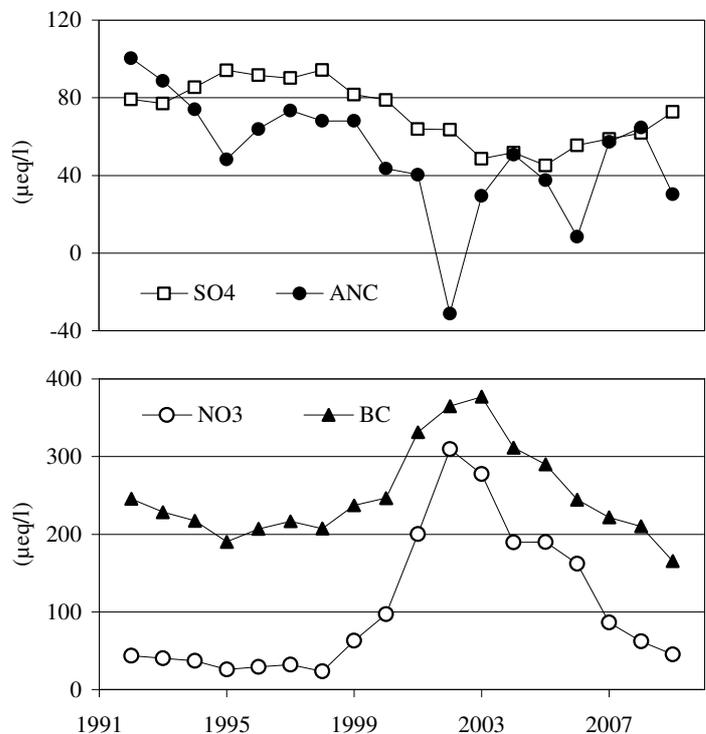


Abb. 11: Jahresmediane der Stoffkonzentrationen im Grundwasser der Station 2213000. oben: SO_4^{2-} und ANC; unten: NO_3^- und die Summe aus K^+ , Na^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} (BC) in $\mu\text{eq/l}$

3.3 Fließgewässerversauerung

Der Forellenbach wie auch Nachbarbäche und Vorfluter sind nicht dauerhaft versauert, weil der Abfluss zu etwa 80 % von schnellem und langsamen Grundwasser gespeist wird (HAAG 1997, SCHMITT 2008). In den Grundwasserleiter versickerndes Bodenwasser verliert bereits bei der Passage durch den ungesättigten Untergrund einen Teil seiner Azidität; im Grundwasserleiter erfolgt dann durch Mineralverwitterung während langer Kontaktzeiten mit Festphasen die Bildung positiver Alkalinität. Versauerung des Fließgewässers als Absenkung der ANC mit niedrigen pH - Werten und physiologisch ungünstigen hohen Al^{n+} findet daher nur episodisch statt, wenn hohe Niederschläge und/oder Schmelzwasserbeiträge zu hohen Abflussbeiträgen und -anteilen aus oberflächennahen Herkunftsräumen führen. Maßgeblich für den Säure - Base - Zustand sind daher die Herkunftsräume und Fließwege des Wassers während der Abflussbildung (SCHWARZE und BEUDERT 2009).

3.3.1 Stoffliche Trends im Vorfluter

Anders als bei den Einträgen aus der Atmosphäre (Kap. 3.1), die einen hochsignifikanten Rückgang beim SO_4^{2-} insbesondere in den Beständen offenbarten, zeigen die SO_4^{2-} - Austräge aus dem Forellenbachgebiet nur eine schwache negative Rate von -9 eq/ha/a an (Tab. 10). Neben der Wirkung der SO_4^{2-} - Freisetzung durch Desorption bzw. Auflösung von Mineralen (Kap. 3.2. und 3.3), die einen Teil des Depositionsrückgangs kompensieren, kommt hierin die Abflusserhöhung des Forellenbachs seit 1999 durch flächiges Absterben von Fichtenbeständen um etwa 10% des mittleren Jahresniederschlags zum tragen, wobei die Niederschlagssummen selbst trendfrei sind (Abb. 1, Kap. 2). Ebenso unverändert sind die Austräge von Fe^{n+} , Mn^{n+} , Al^{n+} und freier Säure sowie NH_4^+ und Cl^- .

Tab. 10: Jahressummen des Abflusses (A) und Stoffausträge aus dem Forellenbachgebiet am Pegel Schachtenau. Trendfunktionen b nach SEN (/a) für den Zeitraum 1992 bis 2009.

Signifikanz (MANN - KENDALL): fett $p < 0.001$; unterstrichen $p < 0.01$; kursiv $p < 0.05$

	Na	K	Ca	Mg	NH ₄	Cl	NO ₃	SO ₄	Fe	Mn	Al	H ⁺	SiO ₂	DOC	A
	[eq/ha]								[mol/ha]						mm
1992	732	110	1177	366	26	218	442	705	4	2	58	6	1171		830
1993	871	114	1536	410	57	249	476	791	6	1	51	27	1345		942
1994	842	124	1249	448	106	221	387	849	8	2	56	9	1436		978
1995	968	146	1486	529	127	305	510	1145	13	2	91	13	1913		1245
1996	688	102	1002	359	75	191	347	640	7	1	43	13	1495		755
1997	860	130	1180	426	39	204	365	708	8	1	62	9	1805		901
1998	870	123	1167	427	23	202	397	674	7	1	43	7	1935		865
1999	1083	159	1496	542	20	285	835	927	9	2	69	6	2340		1184
2000	1089	207	1720	610	26	307	1192	909	13	4	91	26	2348		1257
2001	996	167	1520	544	8	268	1009	687	12	2	80	9	2135	5355	1033
2002	1223	229	2084	742	18	293	1660	928	13	3	93	17	2765	7221	1449
2003	883	157	1324	470	9	200	1037	562	9	1	51	7	1867	3948	902
2004	906	162	1405	503	15	219	1049	562	6	1	38	3	1838	3138	879
2005	1058	187	1603	565	19	211	1196	651	10	1	58	5	2074	4400	1068
2006	1063	244	1717	611	10	253	1304	803	15	3	100	20	2098	6970	1266
2007	1143	233	1644	580	27	278	1194	671	10	1	52	3	2266	4715	1071
2008	1077	268	1637	580	33	266	1228	702	9	2	67	6	2116	5409	1184
2009	1099	186	1539	527	29	229	924	600	9	1	59	4	2037	5189	1049
b (/a)	<u>19.6</u>	7.1	<i>24.1</i>	<u>11.0</u>	-2.0	1.1	<u>55.2</u>	-9.0	0.2	-0.01	0.4	-0.5	<u>49.7</u>	82.6	12.3

Deutliche Anstiege im Austrag liegen bei NO_3^- vor; es stieg ab dem Jahr 1999 von vorher weniger als 510 eq/ha auf dann 835 bis 1660 eq/ha um ein Mehrfaches an. Das gleiche Muster im Austragsverlauf mit dem Anstieg ab 1999 weisen Na^+ , K^+ und Mg^{2+} und SiO_2 auf, wobei diese positiven Veränderungen deutlich weniger als 50 % gegenüber der Periode davor ausmachen. Die Trendfunktionen in Tab. 10 sind für viele Stoffe kein adäquater Ausdruck einer gerichteten, stetigen Entwicklung, auch wenn sie hohe Signifikanz aufweisen. Sie resultieren vielmehr aus den Veränderungen der stofflichen Fließgleichgewichte in den von Fichten dominierten Ökosystemen, wie sie für die Bestandsfläche F1 beobachtet worden sind, und ihrem flächenhaften Auftreten innerhalb weniger Jahre (Tab. 2 Anhang).

Die Sprunghaftigkeit der ökosystemaren Veränderungen wird durch die Verdoppelung der abflussgewichteten Jahresmittelwerte der NO_3^- - Konzentrationen von etwa 50 auf 100 $\mu\text{eq/l}$ zwischen 1997 und 1999 deutlich (Abb. 12). Sie bildeten zwischen 2000 und 2007 ein Plateau von 100 bis 125 $\mu\text{eq/l}$ aus und sind, wenngleich im Rückgang begriffen, auch 2009 noch annähernd doppelt so hoch wie vor 1998. Keine andere Verbindung wies eine derartige Dynamik wie NO_3^- auf, weil es in großen Vorräten im Boden vorliegt (Tab. 4, Kap. 2.1) und bereits unter ungestörten Bedingungen in großen Mengen (100 – 200 kg/ha/a, BEUDERT et al. 2004) mikrobiell freigesetzt wird.

Demgegenüber lässt sich für die SO_4^{2-} - Konzentrationen (Abb. 12) ein hochsignifikanter Rückgang um 2 $\mu\text{eq/l/a}$ von etwa 87 auf 57 $\mu\text{eq/l}$ feststellen, der auf den Trend in den Böden hinweist (s. o.).

Die Jahresmittelwerte der ANC blieben dennoch zwischen 100 $\mu\text{eq/l}$ und 150 $\mu\text{eq/l}$, weil die erhöhten NO_3^- einem Anstieg der Alkalinität entgegenstanden. Die signifikanten Anstiege bei K^+ und Mg^{2+} und die tendenziellen Erhöhungen bei Ca^{2+} und Na^+ (Tab. 12, Anhang) konnten die ANC nur auf dem Niveau der 1990er Jahre halten, wenn auch mit kleinerer interannueller Variabilität. Die unveränderten $\text{Al}^{\text{n+}}$ von 120 bis 210 $\mu\text{g/l}$ (Abb. 12) als Ergebnis der Säurepufferung im Gebiet lassen erkennen, dass die Salpetersäurebildung in den Böden der abgestorbenen Fichtenbestände die Erholung von anthropogenen Säureinträgen deutlich verzögert.

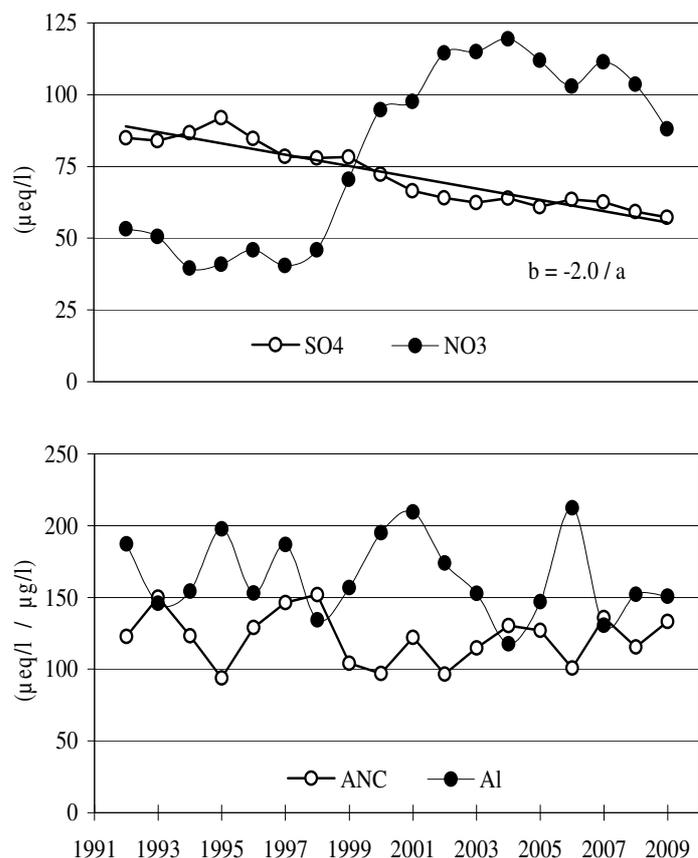


Abb. 12:
Gewichtete Jahresmittel der Stoffkonzentrationen im Bachwasser
oben: SO_4^{2-} und NO_3^-
unten: ANC und Al
Der negative Trend ist mit $p < 0.001$ hochsignifikant

3.3.2 Episodische Gewässerversauerung und ihre Mechanismen

Die abflussgewichteten Jahresmittelwerte der Stoffkonzentrationen (Abb. 12, s. o.) geben nur einen grundsätzlichen Eindruck über gewässerchemische Entwicklungstendenzen. Für die Versauerung als episodisch auftretendes Phänomen nach hohen Niederschlägen und/oder Schneeschmelze sind die an die Abflusshöhe gekoppelten Veränderungen des Gewässerchemismus von Bedeutung, welche die biogeochemischen Prozesse und ihre Veränderungen in den Herkunftsräumen des Abflusses reflektieren.

Die Messungen an Tagesproben des Bachwassers am Pegel Schachtenau (Abb. 13) lassen häufig auftretende Werte zwischen pH 4 und pH 5 in der ersten Hälfte der 1990er Jahre erkennen, die meist bei Hochwässern während der Schneeschmelzperioden auftraten. Die nachfolgende Erholung auf Werte über pH 5 wurde Ende der 1990er Jahre durch das Auftreten flächiger Überschusssnitrifikation gebremst (Kap. 3.2.2). Sie erzeugte neue Minima, die im August 2002 bis pH 4.6 reichten. Seitdem ist ein kaum unterbrochener Anstieg der Minima auf Werte über pH 5.5 festzustellen, der im Einklang mit dem Entsäuerungstrend in der Deposition (Kap. 3.1) und bei den Bodenwässern (Kap. 3.2) steht.

Während die im Bachwasser gemessenen Ionenaktivitätsprodukte bezüglich Gibbsit und Alunit eine Übersättigung um viele Größenordnungen anzeigen (Tab. 5 Anhang), liegen sie für Jurbanit weit überwiegend im pIAP – Bereich von 17 bis 18 (Abb. 13 unten). Die Jahresmittel liegen trendfrei bei 17.53 (± 0.13), die Standardabweichung des gesamten Datensatzes bei ± 0.35 . Daraus lässt sich in Übereinstimmung mit den Befunden für Boden- und Grundwasser schließen, dass die SO_4^{2-} im Bachwasser im Mittel über das Löslichkeitsprodukt von Jurbanit als Festphase kontrolliert werden. Der Sättigungsindex zeigt mit 0.27 eine geringe Übersättigung an, welche auf eine zu träge Reaktionskinetik zurückgeführt werden kann: CO_2 - übersättigtes Grundwasser setzt sich nach dem Übertritt ins Fließgerinne durch CO_2 - Ausgasung mit dem Partialdruck der Atmosphäre ins Gleichgewicht (FREVERT 1983) und erzeugt so pH - Erhöhung bzw. pOH - Erniedrigung.

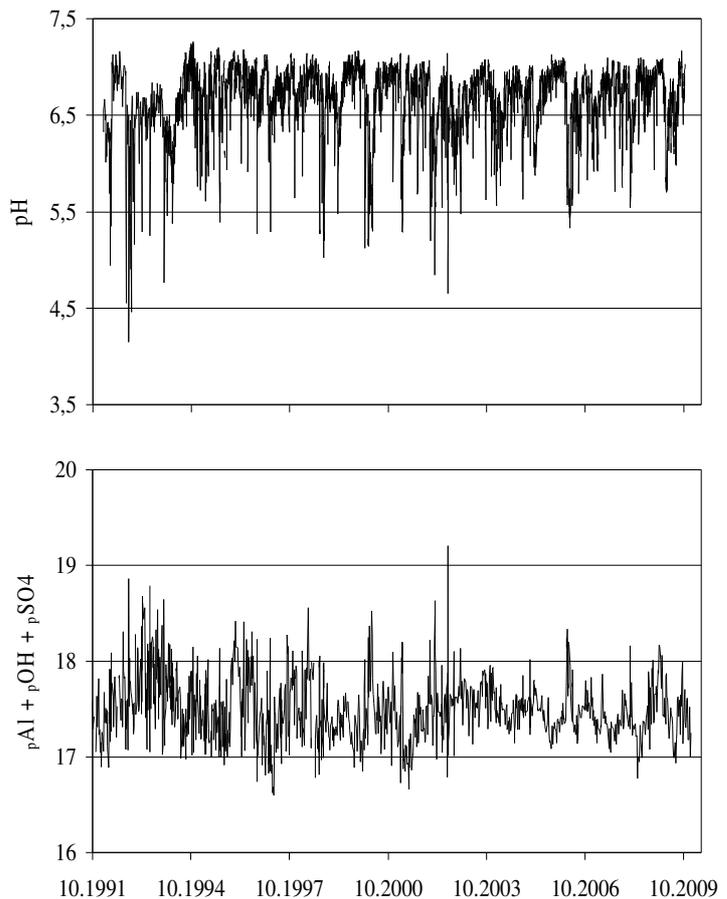


Abb. 13:

oben: pH – Werte in Tagesproben des Bachwassers am Pegel Schachtenau (n = 5932)

unten: Ionenaktivitätsprodukte für Jurbanit im Bachwasser am Pegel Schachtenau (n = 1432)

Die Jahresmittel liegen trendfrei bei 17.53 (± 0.13), die Standardabweichung des gesamten Datensatzes bei ± 0.35 . Daraus lässt sich in Übereinstimmung mit den Befunden für Boden- und Grundwasser schließen, dass die SO_4^{2-} im Bachwasser im Mittel über das Löslichkeitsprodukt von Jurbanit als Festphase kontrolliert werden. Der Sättigungsindex zeigt mit 0.27 eine geringe Übersättigung an, welche auf eine zu träge Reaktionskinetik zurückgeführt werden kann: CO_2 - übersättigtes Grundwasser setzt sich nach dem Übertritt ins Fließgerinne durch CO_2 - Ausgasung mit dem Partialdruck der Atmosphäre ins Gleichgewicht (FREVERT 1983) und erzeugt so pH - Erhöhung bzw. pOH - Erniedrigung.

Eine aggregierende Methode zur Untersuchung der Versauerungsmechanismen ist die log-lineare Auftragung der Stoffkonzentrationen X in den Tagesproben ($n \geq 52/a$) auf die Abflüsse ($\log Q$) der jeweiligen Probenahmetage, mit den hydrologischen Jahren als Zeitintervall. Die Auftragung der linearen Regressionskoeffizienten $m = X/\log Q$ ($\text{mg/l}/\log(\text{l/s})$) über die Jahre lässt erkennen, ob sich die Beträge und/oder die Richtung dieser Koeffizienten und damit die verursachenden Prozesse dahinter geändert haben.

Die jährlichen Regressionskoeffizienten der SO_4^{2-} -Konzentrationen waren mit Ausnahme der Jahre 2001 und 2006 bis 2009 (Abb. 14) mindestens schwach signifikant von Null verschieden. Sie weisen zudem einen hochsignifikanten Trend von $-0.2/a$ auf. Zu Beginn der 1990er Jahre erhöhten sich die SO_4^{2-} um 2 mg/l per Größenordnung Abfluß, 2009 verringerten sie sich um 0.65 mg/l . Zu Beginn der Zeitreihe haben anwachsende Abflussbeiträge aus oberflächennahen Teilräumen bzw. Fließwegen die SO_4^{2-} im Bachwasser zunehmend erhöht, während sie diese zu Ende der Zeitreihe erniedrigten. Die SO_4^{2-} -Einträge aus den Oberböden haben demnach ihre vormalige Bedeutung für die episodische Versauerung des Forellenbachs verloren. Die SO_4^{2-} im Grundwasser und dessen Anteil am Abfluss bestimmen nun die SO_4^{2-} im Vorfluter und die Höhe der Sulfatausträge.

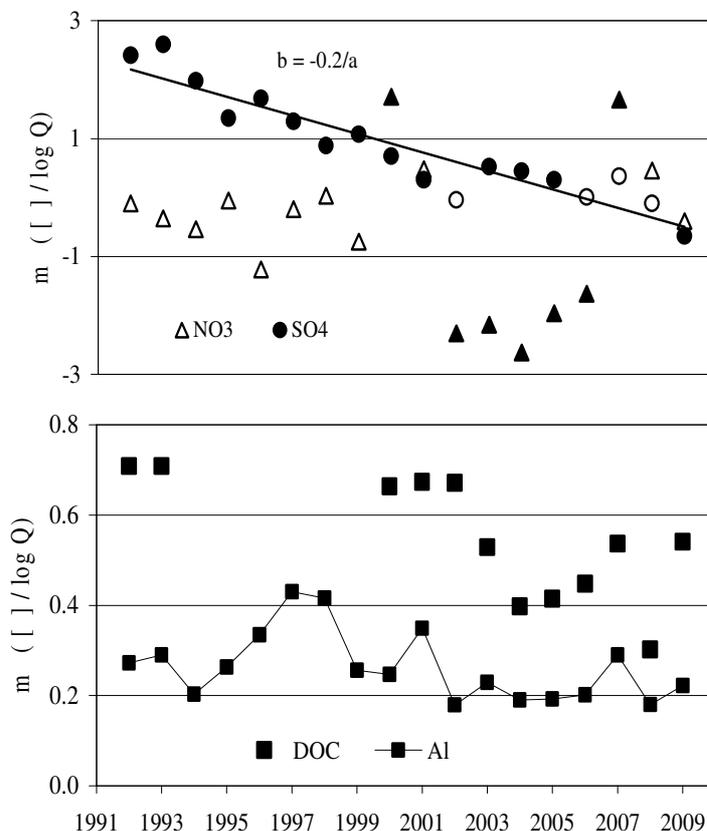


Abb. 14:
 Jährliche lineare Regressionskoeffizienten m der Stoffkonzentrationen $[]$ auf den logarithmierten Abfluss Q (l/s) des Forellenbachs ($n \geq 52/a$).
oben: NO_3^- und SO_4^{2-} (mg/l)
unten: Al^{3+} (mg/l) und DOC (mmol/l)
 Gefüllte Symbole: signifikant mit mindestens $p < 0.05$
 Der Trend b für SO_4^{2-} ist hochsignifikant ($p < 0.001$)

Die jährlichen Regressionskoeffizienten der NO_3^- -Konzentrationen lagen bis 1999 ohne Signifikanz zwischen 0 (indifferent) und -1.2 mg/l (Verdünnung) per Größenordnung Abfluß (Abb. 14). Im Jahr 2000 machte sich die Überschussnitrifikation als hochsignifikante Erhöhung der NO_3^- um 1.7 mg/l per Größenordnung Abfluß bemerkbar. Zwischen 2002 und 2006 waren die Regressionskoeffizienten hochsignifikant negativ: mit Erhöhung des Abflusses um eine Größenordnung erniedrigten sich die NO_3^- um -1.6 bis -2.6 mg/l und signalisierten so, dass die Überschussnitrifikation auf der Einzugsgebietsskala zumindest unterbrochen war und das in den Vorjahren im Oberboden erzeugte Nitrat mit dem Sickerwasserstrom in den Grundwasserleitern angelangt war.

Die Abfolge der NO_3^- - Befruchtung des Baches zunächst über das Bodenwasser bei Hochwasserabfluss und nachfolgend übers Grundwasser im Basisabfluss war im weiteren Verlauf noch einmal von 2007 ($m = +1.7 \text{ mg/l/log Q}$) bis 2009 ($m = -0.4 \text{ mg/l/log Q}$) erkennbar.

Die $\text{Al}^{\text{n+}}$ - Konzentrationen wiesen, bei insgesamt geringer Variabilität und bisher trendfrei, hochsignifikant positive Steigungsfaktoren von 0.2 bis 0.4 mg/l/log Q auf, wobei das Niveau und die Schwankungsbreite seit 2002 geringer zu werden scheinen. $\text{Al}^{\text{n+}}$ wird demnach weiterhin mit dem oberflächennahen Abfluss in den Vorfluter transportiert.

Die Regressionskoeffizienten für den DOC waren in allen Jahren hochsignifikant und variierten in den 1990er Jahren und bis 2002 um 0.7 mmol/l/log Q , seit 2003 zwischen 0.4 und 0.55 mol/l/log Q , wobei die Ursachen für diesen Rückgang unklar sind.

Bis 1999 war NO_3^- nicht bzw. negativ mit den $\text{Al}^{\text{n+}}$ korreliert (Abb. 15), im Jahr 2000 signifikant positiv und nachfolgend signifikant negativ korreliert oder indifferent, weil NO_3^- über den $\text{Al}^{\text{n+}}$ - armen Grundwasserbeitrag im Abfluss kontrolliert wird. Von 2000 an wurden die bis dahin hochsignifikant positiven Korrelationskoeffizienten zum SO_4^{2-} zunehmend kleiner, ab 2006 negativ und ab 2008 signifikant negativ, weil auch SO_4^{2-} im Abfluss seitdem über den $\text{Al}^{\text{n+}}$ - armen Grundwasserbeitrag kontrolliert wird.

Während die Anionen starker Mineralsäuren seit 2001 (NO_3^-) bzw. 2005 (SO_4^{2-}) keinen positiven korrelativen Zusammenhang mit $\text{Al}^{\text{n+}}$ mehr aufweisen, ist der hochsignifikante Zusammenhang zwischen DOC und $\text{Al}^{\text{n+}}$ ab 2000 eher enger geworden (Abb. 15). Mit Ausnahme kurzfristig wirkender Versauerungsschübe durch verstärkte Salpetersäureproduktion nach natürlicher Störung erfolgt die Versauerung im Forellenbach durch den DOC als natürliches Agens mit seinen sauren funktionellen Gruppen. Dies dürfte der Grund dafür sein, dass die log - linearen Beziehungen der $\text{Al}^{\text{n+}}$ auf die Abflusshöhe seit 2002 nur wenig variieren (Abb. 14, s. o.) und die Korrelationskoeffizienten von $\text{Al}^{\text{n+}}$ auf den DOC bei 0.9 liegen (Abb. 15).

Für die Auflagesickerwässer unter Fichte und Buche als wesentlicher DOC - Quelle (SCHWARZE und BEUDERT 2009) ermittelten BEUDERT und BREIT (1999) zwischen 7 und 10 μeq Carboxylgruppen je Gramm DOC, die bei pH 3.7 bis 4.2 zu 50 % bis 60 % dissoziiert vorlagen. Im Vorfluter wurden derart geringe Dissoziationsgrade nur zwischen 1992 und 1999 erreicht, während die Minima danach größer als 73 % waren. Die Monatsmittelwerte dagegen schwankten zwischen 94 % und 97 % ohne Unterschiede zwischen den Teilzeiträumen. Bei den gegebenen Konzentrationen reichen die Ladungsäquivalente des DOC vollständig aus, höchste $\text{Al}^{\text{n+}}$ - Konzentrationen auch dann auszugleichen, wenn dessen Wertigkeit mit +3 geschätzt wird. Realistische Werte für den Ladungszustand der Al - Ionen liegen jedoch nach KOPÁČEK u. HEIZLAR (1998) bei +2 (pH 4.6), +1.3 (pH 5) bzw. 0.0 (pH 6.8).

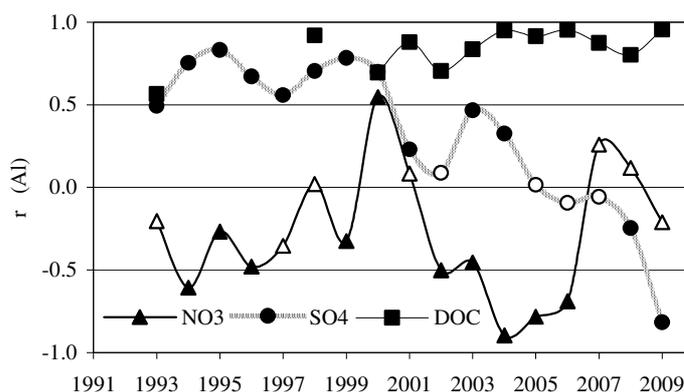


Abb. 15: Jährliche Rangkorrelationskoeffizienten r (SPEARMAN) der Konzentrationen (mg/l) von $\text{Al}^{\text{n+}}$ auf NO_3^- , SO_4^{2-} und DOC im Wasser des Forellenbachs. Gefüllte Symbole: mit $p < 0.05$ signifikante Koeffizienten

Abfluss und chemische Beschaffenheit zeitlich hoch aufgelöster Hochwässer beleuchten die Versauerungsmechanismen und die sich verändernde Bedeutung verschiedener Stoffverbindungen. Diese Daten waren gezielt in einzelnen Messkampagnen gewonnen worden und nicht in die aggregierenden Auswertungen der Tagesproben (Abb. 14 und 15) einbezogen worden.

Das Hochwasser im September 2004 war durch zwei Abflussspitzen geprägt, mit denen maximale Al^{III} -Konzentrationen von 380 und 530 $\mu\text{g/l}$ einhergingen (Abb. 16). Die SO_4^{2-} -Konzentrationen variierten nur wenig um 60 $\mu\text{eq/l}$, während die NO_3^- -Konzentrationen mit steigender Hochwasserwelle von 140 auf 100 $\mu\text{eq/l}$ fielen. NO_3^- erfuhr auch im Sommer 2010 eine Erniedrigung beim Anstieg der Welle (Abb. 16 unten). Im Juli 2007 dagegen (Abb. 16 Mitte) wurden nach dem Wellenscheitel maximale Al^{III} von 505 $\mu\text{g/l}$ erreicht, die mit erhöhten NO_3^- einhergingen, während SO_4^{2-} wie 2004 bei etwa 60 $\mu\text{eq/l}$ blieben. Diese Ergebnisse entsprechen auf der Ereignisskala den Befunden aus den jahresweise aggregierten Analyseergebnissen des Monitoringprogramms (Abb. 14 und 15, s. o.). Sowohl SO_4^{2-} als auch NO_3^- haben ihre Bedeutung für die Versauerung des Forellenbachs eingebüßt, weil die Vorräte an sorbiertem SO_4^{2-} und an mikrobiell leicht verwertbaren organischen N-Verbindungen in den Oberböden zumindest unter Fichte abgebaut sind. Einzig der DOC verbleibt als Agens der episodischen Versauerung.

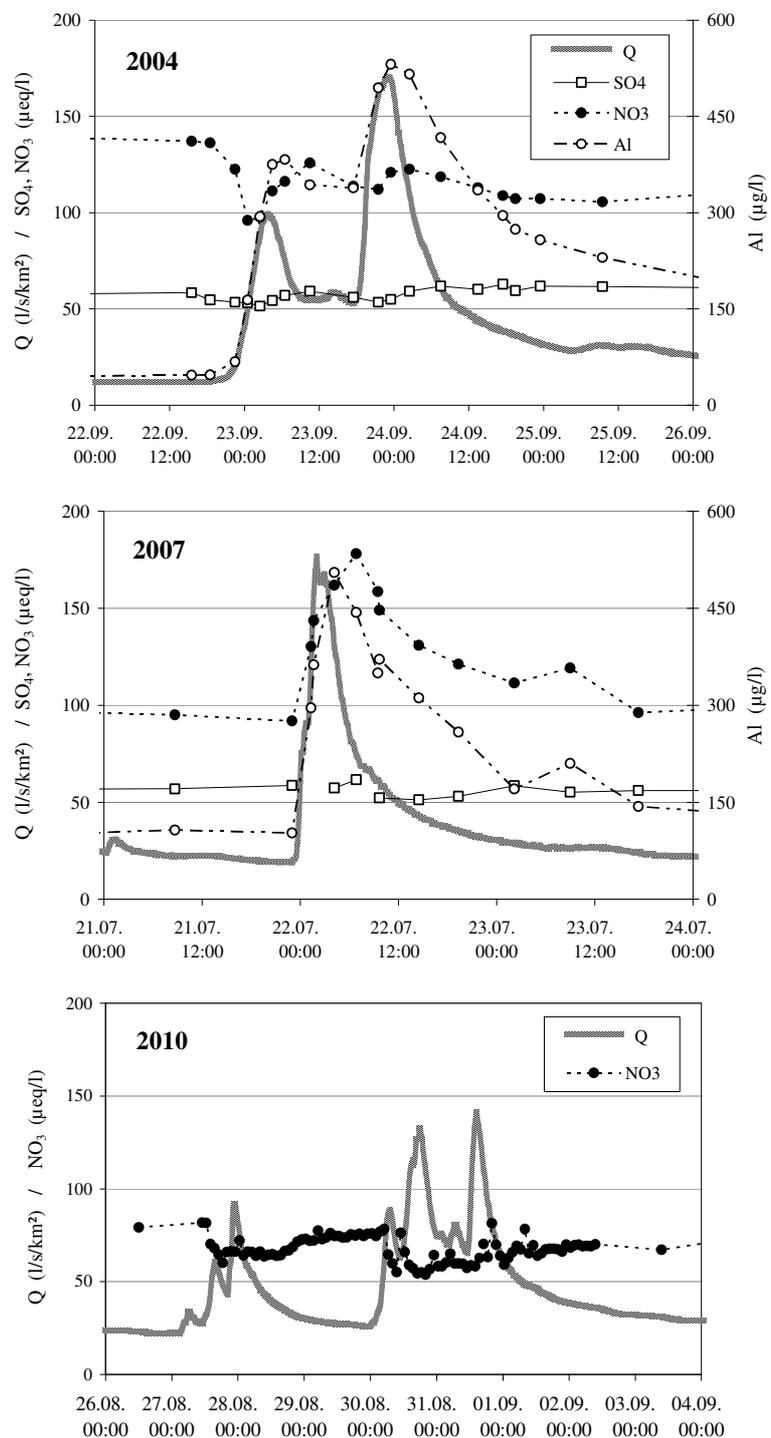


Abb. 16: Abflüsse und Stoffkonzentration im Verlauf von Sommerhochwässern der Jahre 2004, 2007 und 2010.

3.3.3 Saisonalität der episodischen Gewässerversauerung

Episodische Versauerungsschübe sind an Hochwasserabfluss gebunden, wie die starken Abhängigkeiten der Konzentrationen der versauernden Komponenten von der Abflusshöhe gezeigt haben (Abb. 14, Kap. 3.3.2). Dieser wird im Sommerhalbjahr durch Starkregen, im Winterhalbjahr durch Schmelzwasser und Niederschläge erzeugt.

Die saisonale Verteilung des Abflusses ist charakterisiert durch niedrige Abflüsse im Sommerhalbjahr (Abb. 17), in dem die Variabilität zwischen den Monaten nur gering ist. Auf dieser Zeitskala sind Sommerhochwässer kaum zu erkennen, weil sie nur vereinzelt in einer Periode starker Verdunstung zwischen Juni und September auftreten.

Saisonal erhöhte Abflüsse liegen vor allem im März und im April vor, wenn hohe Niederschläge und Schneeschmelze zusammentreffen und Hochwässer erzeugen.

Trotz gleicher Niederschläge (849 bzw. 866 mm) sind die winterlichen Abflüsse im Zeitraum 2002 bis 2009 (669 mm) deutlich größer als zwischen 1992 und 1999 (585 mm). Zum einen erfolgt die Schneeschmelze im Offenland schneller als unter Schirm, zum anderen fehlen die Wasserverluste durch Schneeeinterzeption und Sublimation in den Fichtenkronen. Die sommerlichen Abflüsse (440 mm) sind zwischen 2002 und 2009 wegen der geringeren Evapotranspirationsverluste um 62 mm höher als zuvor.

Die Saisonalität des Säure-/Basen-Status im Gewässer lässt sich über den Verlauf der ANC charakterisieren, deren gewichtetes Mittel

von Juni bis Oktober oberhalb von 150 $\mu\text{eq/l}$, von November bis Mai darunter liegt. Die Minima der ANC von weniger als 100 $\mu\text{eq/l}$ werden in März und April erreicht. Die Unterschiede zwischen den Teilzeiträumen 1992 bis 1999 und 2002 bis 2009 sind marginal ($-6 \pm 17 \mu\text{eq/l}$), weil sich die mittleren Äquivalentsummen der Anionen starker Säuren ($36 \pm 10 \mu\text{eq/l}$) und der Kationen starker Laugen ($30 \pm 21 \mu\text{eq/l}$) gleichermaßen und gleichsinnig erhöhten (Tab. 6 Anhang). Bemerkenswert und Indikator für die Entsäuerung der Böden ist, dass die insgesamt unveränderten Minima der ANC zwischen 2002 und 2009 durch etwa ein Viertel höhere Abflüsse erzeugt wurden als im Zeitraum zuvor.

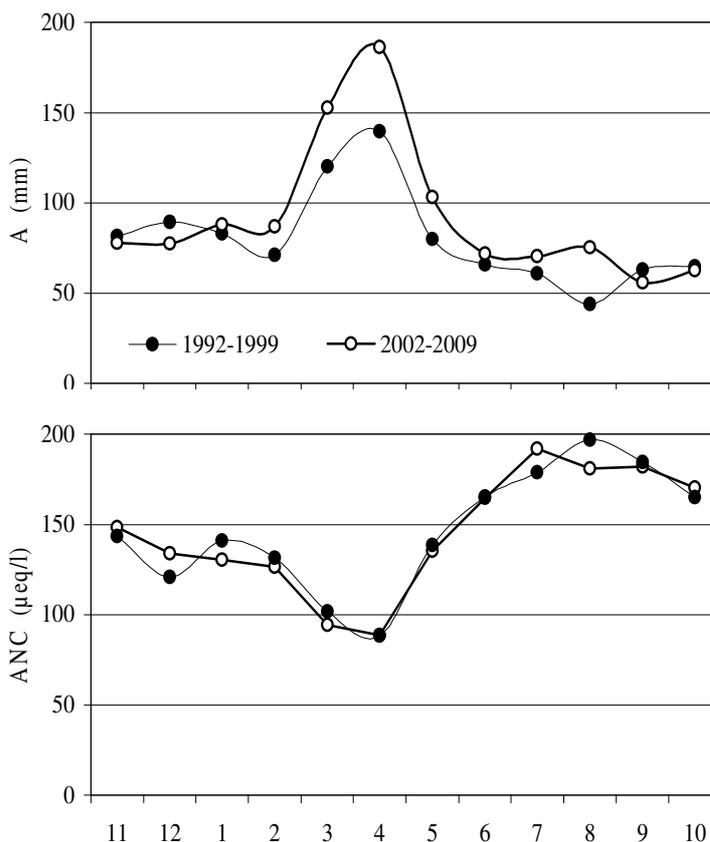


Abb. 17:
oben: mittlere Monatssummen (mm) des Gebietsabflusses (A) am Pegel Schachtenau
unten: abflussgewichtete Monatsmittelwerte der ANC ($\mu\text{eq/l}$) im Forellenbach am Pegel Schachtenau

3.3.4 Stoffbilanzen für das Einzugsgebiet

Die Einzugsbilanz für SO_4^{2-} war bis 1996 bei Einträgen von etwa 0.9 keq/ha/a ausgeglichen (Abb. 18 oben). Der deutliche Rückgang der Einträge ab 1996 auf etwa 0.3 keq/ha/a wurde von langsamen und nur tendenziell von 0.9 auf 0.7 keq/ha/a rückläufigen Austrägen begleitet. Der Nettoaustrag von SO_4^{2-} setzte im Jahr 1997 ein und weist seitdem eine Speicherabbaurate von 0.4 ± 0.1 keq/ha/a. Mit Bezug auf 1999 liegt eine Tendenz 0.01 keq/ha/a zur Verringerung vor, die auf die fortgeschrittene SO_4^{2-} - Entleerung der Oberböden (Tab. 7, Kap. 3.2.2 und Tab. 9, Kap. 3.2.3) und die Kontrolle der SO_4^{2-} im Vorfluter durch Grundwasser zurückzuführen ist.

Bis zum Jahr 1998 war der N-Haushalt durch einen Rückgang der DIN - Einträge und schwach rückläufige NO_3^- - Austräge geprägt. Der Nettorückhalt des eingetragenen DIN im System betrug 1.1 bis 0.6 keq/ha/a. Seit 1999 liegen die Depositionen bei 0.9 ± 0.1 keq/ha/a, die Austräge dagegen durch die Überschusnitrifikation nach dem Absterben des Fichtenbestands bei 1.2 ± 0.2 keq/ha/a. Seit 1999 verlassen netto 0.3 ± 0.2 keq N/ha/a das Einzugsgebiet, wobei die fallenden NO_3^- - Konzentrationen (Abb. 12, Kap. 3.3.1) die Rückkehr in den Speichermodus ankündigen.

Die signifikant gestiegenen Austräge von SiO_2 und Na^+ mit dem Vorfluter (Tab. 10, Kap. 3.3.1) belegen die durch den Eintrag von Salpetersäure forcierte Mineralverwitterung im Aquifer. Für die Basenkationen K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} (BC) erhöhten sich die Austräge von 1.8 ± 0.2 keq/ha/a (1992 - 1998) auf 2.4 ± 0.3 keq/ha/a ab 1999. Der Nettoexport stieg bei unveränderten Eintragsraten von 0.3 ± 0.1 keq/ha/a um 0.6 keq/ha/a an. Dies erhöht die Mineralisierung und, gemeinsam mit NO_3^- , das trophische Niveau des Bachwassers an.

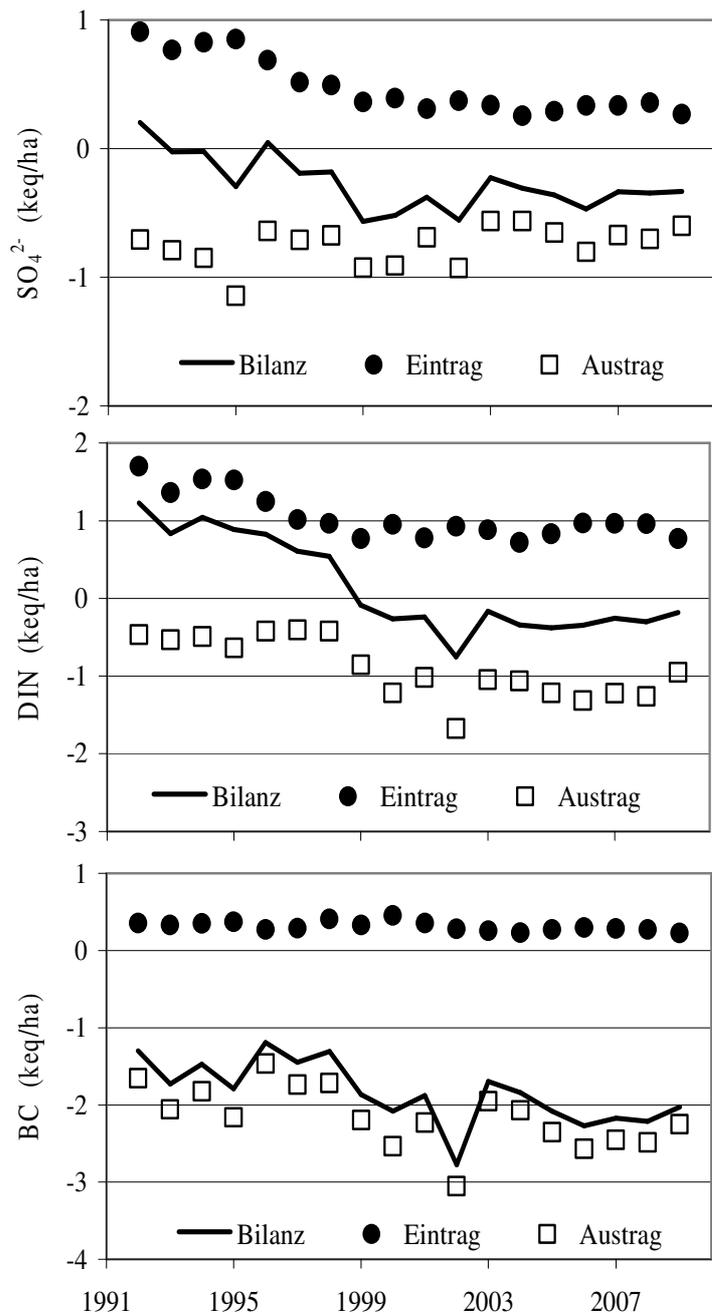


Abb. 18:
Stoffbilanzen für das Einzugsgebiet für SO_4^{2-} , DIN und BC (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) in keq/ha.

4 Diskussion

Säureeinträge

An der Freilandstation Taferlruck (DC3), im Buchenbestand B1 Schachtenebene und im 1000 m entfernten Fichtenbestand Gruben wurden schon Mitte der 1980er Jahre Messungen zur Stoffdeposition im Rahmen des Forschungsverbundes „Große Ohe“ durchgeführt (GIETL 1990). An diesen tief gelegenen Messplätzen (< 820 m ü. NN) lagen die mittleren S - Einträge bei 25 kg/ha/a (Fichte) und 18 kg/ha/a (Buche), während sie in den Kammlagen (1200 – 1400 m ü. NN) bis zu 60 kg/ha/a unter Fichte betragen (GIETL 1990, HEIL 1991). Zwischen 1991 und 1994 wurden Einträge von 24 kg S/ha/a unter Fichte erst in einer Höhenlage von 970 m ü. NN erreicht, während sie unter Fichte in 1300 ü. NN bei 38 kg S/ha/a lagen (BEUDERT et al. 1997). Gegenwärtig (1998 - 2009) liegen für Hochlagenstandorte nur Messungen aus nahegelegenen Einzugsgebieten des Sumava vor (KOPÁČEK and HRUŠKA 2010): die Einträge betragen in einer Höhenlage von über 1300 m ü. NN nur noch 8 - 12 kg S/ha/a unter Fichte und etwa 5 kg S/ha/a im Freiland, entsprechend den Einträgen im Freiland und unter Fichte und Buche im Forellenbachgebiet (Tab. 6, Kap. 3.1) im diesem Zeitraum.

Angesichts der großen Erfassungs- und Kenntnislücken beim Stickstoff können Vorstellungen über die Deposition des anorganischen Stickstoffs (DIN) nur aus dem Bestandesniederschlag gewonnen werden, der jedoch unvollständig im Hinblick auf die Gesamtdeposition ist. So unterscheiden sich die DIN - Einträge auf 1300 m ü. NN unter Fichte, die als maximale Werte für die Region Sumava/Bayerischer Wald angesehen werden müssen, zwischen den Zeiträumen 1991 bis 1994 (BEUDERT et. al. 1997) und 1998 bis 2009 (KOPÁČEK and HRUŠKA 2010) mit jeweils etwa 20 kg N/ha/a nicht. Folgt man den Befunden von SCHMITT et al. (2005) für Laub- und Nadelbaumarten in der Schweiz und ZIMMERMANN et al. (2006) für Fichte im Erzgebirge, die unterschiedliche Ansätze (Kronentraufmethode, Modellierung der Trocken- und Nebeldeposition) testeten, so kann die DIN - Deposition über die Kronenraumbilanz unter Berücksichtigung der NH_4 - Aufnahme als Schätzwert für die DIN - Gesamtdeposition angesehen werden. Für die Untersuchungsbestände des Forellenbachgebiets resultieren aus diesen Annahmen DIN - Einträge von weniger als 15 kg N/ha/a seit Mitte der 1990er Jahre (BEUDERT und BREIT 2010).

Der Anstieg der Säureneutralisationskapazität in der Deposition des Forellenbachgebiets seit 1991 ist signifikant und stöchiometrisch mit dem Rückgang der S - Deposition erfolgt, weil der Eintrag basisch wirkender Kationen unverändert geblieben ist (Tab. 5, Kap. 3.1). Die S - Einträge haben jedoch in den letzten 10 Jahren nur noch minimale Veränderungen erfahren.

Die relative Bedeutung der DIN - Deposition für die Säurebelastung hat zugenommen, weil zumindest die messbare Deposition keine oder nur geringe Rückgänge aufweist (Tab. 5, Kap. 3.1). Sie ist jedoch gegenwärtig noch als potentiell anzusehen, weil der eingetragene wie der intern durch Mikroorganismen bereitgestellte DIN quantitativ im System zurückgehalten werden (VAN BREEMEN et al. 1983). Allerdings ist das Risiko groß, dass diese Nettoretention nicht dauerhaft ist, weil die N - Vorräte im Boden mit mehr als 10 t/ha (BEUDERT und BREIT 2004) bereits sehr groß sind und die Critical Loads für eutrophierenden Stickstoff (Abb. 2 Anhang) chronisch und bei weitem überschritten werden.

Anthropogene Bodenversauerung

Als Folge stark rückläufiger S - Einträge wiesen die Mineralbodensickerwässer unter Buche B1 einen hochsignifikant negativen Trend der SO_4^{2-} auf, der stöchiometrisch zum hochsignifikanten Anstieg der Säureneutralisationskapazität geführt und die Erhöhung des pH - Wertes und die Erniedrigung der Al^{n+} bewirkt hat (Abb. 3, Kap. 3.2.1). Der signifikante Konzentrationsrückgang basisch wirkender Kationen wurde hinsichtlich der ANC durch den Rückgang auch der NO_3^- kompensiert. Dies kann als Indiz dafür gewertet werden, dass der nachlassende physiologische Druck durch freie Säure und Al^{n+} die Nährstoffaufnahme durch den Bestand verbessert hat. Im Auflagesickerwasser liegen kaum stoffliche Trends vor (Tab. 7, Kap. 3.2.1); offensichtlich sind die Stoffkonzentrationen in der Auflage vorwiegend biologisch kontrolliert. Aus den hohen Korrelationskoeffizienten mit dem DOC (Tab. 7, Kap. 3.2.1) lässt sich ableiten, dass die Mobilisierung von Al^{n+} , Mn^{2+} und Fe^{2+} dort durch Mineralisierung und die Produktion organischer Säuren und Komplexbildner erfolgt. Wegen der starken Sorption im Mineralboden ist der Gradient des DOC mit der Bodentiefe sehr steil (Abb. 4, Anhang) und seine versauernde Wirkung auf den obersten Mineralboden beschränkt, während Mineralsäuren in größere Tiefen transportiert werden und dort wirken können. In den Mineralbodensickerwässern ist nach wie vor SO_4^{2-} die wesentliche Komponente der Azidität und Ursache der Freisetzung von Al^{n+} (Tab. 8 und Abb. 4, Kap. 3.2.1).

Zwischen 1992 und 2009 sanken die S - Austräge im Buchenbestand B1 signifikant, wobei sie mit durchschnittlich 16.7 kg S/ha/a um das 2.5 - fache höher als die mittleren Einträge von 6.6 kg S/ha/a waren. Die durchschnittliche Differenz von 10 kg S/ha/a entstammt bodeninternen Quellen (Abb. 6, Kap. 3.2.1). Deutlich negative Flussbilanzen in dieser Höhe werden von mehreren in Mitteleuropa gelegenen und vormals hoch belasteten Level II Plots aus der zweiten Hälfte der 1990er Jahren berichtet (DE VRIES et al. 2007). Die Standorte mit sauren Böden wiesen hohe Austräge an Al^{n+} als Ergebnis der Pufferung der bei der Sulfatmobilisierung freigesetzten Säure auf. Von den schweizerischen Level II Plots offenbarte ein Standort hohe S - Austräge zwischen 1999 und 2007 (10 - 25 kg S/ha/a), die mindestens zur Hälfte aus bodeninternen Quellen geliefert wurden (GRAF PANNATIER et al. 2011), ebenfalls ein Standort der britischen Level II Plots zwischen 1995 und 2007 (VANGUELOVA et al. 2009).

Als verursachende Prozesse für die bodeninterne SO_4^{2-} - Freisetzung werden die Oxidation von sulfidisch oder organisch gebundenem Schwefel, die Freisetzung aus schwefelhaltigen Mineralien und die Desorption diskutiert (ALEWELL 2001, SOKOLOVA and ALEKSEEVA 2008). Die sehr hohe Durchlässigkeit und Belüftung des Bodens im Buchenbestand B1 (BEUDERT et al. 1997), die geringen SO_4^{2-} im Auflagesickerwasser (Tab. 7, Kap. 3.2.1), die starke Abnahme der C_{tot} - und S_{tot} - Gehalte im Boden mit der Tiefe, die dem deutlichem Anstieg der SO_4^{2-} im Sickerwasser entgegen gerichtet ist und mineralogische Befunde (BEUDERT et al. 1994) sprechen gegen die ersten drei Mechanismen. Dagegen ist die Übereinstimmung zwischen den Ionenaktivitätsprodukten (pIAP) und dem Löslichkeitsprodukt für Jurbanit ($\text{pK}_L = 17.8$) in den Bodensickerwässern ein starkes Indiz dafür, dass die SO_4^{2-} - Befruchtung des Sickerwassers über die Auflösung von Al^{n+} - und SO_4^{2-} - haltigen Hydroxiden (NORDSTROM 1982) erfolgt, welche große Teile des in früheren Jahrzehnten deponierten Sulfatschwefels gespeichert haben (MATZNER and PRENZEL 1992).

Bodenversauerung durch natürliche Störung

Im sich verjüngenden Fichtenbestand F1, dessen vorherige Baumgeneration ab 1998 nach Borkenkäferbefall vollständig abgestorben war, wies das Auflagesickerwasser einen hochsignifikant negativen Trend der SO_4^{2-} und einen Anstieg der ANC auf (Tab. 9, Kap. 3.2.2). Dieser Trend ist zumindest teilweise methodisch bedingt, weil eine Interzeptionsdeposition im Jungwuchs nicht messbar ist. Beim Vergleich mit der Deposition unter vitaler Fichte F4 (Tab. 6, Kap. 3.1) wird jedoch eine inzwischen für SO_4^{2-} vernachlässigbare Interzeptionsdeposition erkennbar. Die Mineralbodenwässer zeigen langfristig gleichgerichtete Veränderungen von ähnlichem Betrag bei SO_4^{2-} und ANC an, die jedoch wegen der massiven biochemischen Veränderungen nach dem Absterben des Bestandes bisher nicht signifikant sind. Durch Überschussmineralisation und nachfolgende Salpetersäurebildung erhöhten sich die NO_3^- und Al^{nt} um eine Größenordnung, die Konzentrationen der basisch wirkenden Kationen um das Zweifache (Tab. 9, Kap. 3.2.2), während die ANC von -180 auf -1280 $\mu\text{eq/l}$ absank. Bis zum Beginn der Überschussmineralisation wurde die Freisetzung von Al^{nt} als Produkt der Bodenversauerung in 40 cm und 100 cm Tiefe durch SO_4^{2-} kontrolliert, während der Phase der Überschussnitrifikation hochsignifikant und stöchiometrisch durch NO_3^- (Abb. 8, Kap. 3.2.2). Nach dem Abklingen der Überschussnitrifikation wurde die Freisetzung von Al^{nt} erneut, der ursprünglichen Ausgleichsfunktion gehorchend, durch SO_4^{2-} kontrolliert. Auch für den Fichtenbestand F1 ließ sich plausibel machen, dass die SO_4^{2-} -Dynamik im Mineralbodenwasser über den gesamten Untersuchungszeitraum im Gleichgewicht mit Jurbanit als Mineralphase steht (Abb. 9, Kap. 3.2.2). Der Abbau des SO_4^{2-} -Speichers im Boden wird durch Salpetersäure nach massiver biologischer Störung nur vorübergehend heruntergeregelt.

Die Flussbilanzen für NO_3^- waren bis 1996 schwach positiv und ab 2002 ausgeglichen, während für die Jahre 1997 bis 2001 mittlere NO_3^- -Nettoausträge von 100 kg N/ha/a auftraten, verursacht durch das Absterben des Bestands nach Borkenkäferbefall. HUBER et al. (2004) schlossen über unechte Zeitreihen auf Nettoverluste von 500 kg N/ha in sieben Jahren nach dem Absterben von Fichtenhochlagenbeständen des Inneren Bayerischen Waldes. PITMAN et al. (2008) fanden in England starke Anstiege der NO_3^- im Bodenwasser unter Sitkafichte nach massivem Befall mit Läusen (*Elatinium abietinum*). KÖLLING (1993) berichtete Nettoausträge von bis zu 300 kg N/ha in drei Jahren nach Sturmwürfen in bayerischen Wäldern. Große N-Verluste von mehreren 100 kg N/ha aus dem Ökosystem entstehen ebenso nach Kahlschlägen von Nadel- und Laubbaumbeständen (BURSCHEL et al. 1977, LIKENS et al. 1977, PARDO et al. 1995). Alle Arten von Störungen der Stoffkreisläufe in Wäldern führen zu verstärkter Mineralisation und zur Nitratauswaschung, wenn sich Ammonium-N und Nitrat-N anhäufen können und genügend Wasser für den Transport des NO_3^- mit dem Sickerwasser vorhanden ist (VITOUSEK et al. 1979). Das Ausmaß der Nitratauswaschung wird häufig durch zusätzliche Hiebsmaßnahmen und Holzentnahme maximiert, wenn dadurch die Wiederherstellung der biologischen Kontrolle (Nährstoffaufnahme durch Restbestand, Unterstand, Verjüngung und nicht verholzende Vegetation) verzögert wird und/oder Schäden am und im Boden erzeugt werden (FOSTER and ORWIG 2006).

Bei großen N-Vorräten im Boden (Tab. 4, Kap. 2.1) und anhaltend zu hohen N-Einträgen aus der Atmosphäre (Abb. 2 Anhang) ist der N-Austrag mit dem Sickerwasser kein relevan-

ter Verlust für das Ökosystem bezüglich der Waldernährung. Das Risiko für die nachhaltige Versorgung der Waldbestände besteht vielmehr darin, dass knapp bevorratete Nährkationen (BC) als Begleiter der Salpetersäureanionen verstärkt ausgewaschen werden. Untersuchungen am Fichtenbestand F1 ergaben jedoch, dass die Nährstoffexporte durch eine hypothetische Holzernte deutlich größer wären als die Auswaschungsverluste nach dem Absterben (DIEFFENBACH - FRIES and BEUDERT 2007). Besonders hoch wären sie, wenn mit dem Stammholz auch dessen Rinde und das Reisig abgefahren würden (vgl. MEIWES et al. 2008). Die Gesamtsäurebilanz des Bodens (Tab. 10 Anhang) weist aus, dass sich die Nettoausträge der BC während der Phase der Überschussmineralisierung maximal auf das Dreifache der Austräge von vor 1997 erhöhten, während die Gesamtsäurebelastung auf das Achtfache anstieg. Der wesentliche Puffermechanismus war die Freisetzung und Auswaschung von Al^{n+} , die während dieser Phase etwa um das Sechsfache anstieg. Bereits im schnell fließenden Grundwasser waren die maximalen Al^{n+} von 442 $\mu\text{mol/l}$ im Sickerwasser unter abgestorbener Fichte (Tab. 9 Kap. 3.2.2) auf 10 $\mu\text{mol/l}$ (Tab. 11 Anhang) reduziert. Langsam fließendes Grundwasser und der grundwasserbürtige Abfluss des Vorfluters sind daher praktisch frei von biologisch wirksamen Al^{n+} - Ionen.

Fließgewässerversauerung

Der Forellenbach selbst, der in seinem Chemismus anthropogen induzierte und natürliche Störungen vereint, weist einen hochsignifikanten negativen Trend der SO_4^{2-} - Konzentrationen auf (Abb. 12, Kap. 3.3.1). Er entspricht damit anderen untersuchten Bächen in den östlichen Grundgebirgen Deutschlands (1999 – 2008, SUCKER et al. 2011) und der angrenzenden Tschechischen Republik (NIVA 2003) sowie Fließgewässern im Osten und Westen von Kanada und den USA (FELLER 2008, MITCHELL et al. 2011). Großflächiges Absterben von Fichtenbeständen seit der zweiten Hälfte der 1990er Jahre sorgte für eine massive Überschussnitrifikation in den Böden der betroffenen Bestände. Durch den Eintrag dieser Bodenwässer erhöhten sich die maximalen Jahresmittel der NO_3^- - Konzentrationen auf mehr als das Doppelte, die Konzentrationen der Basenkationen um etwa ein Drittel, während die Al^{n+} - Konzentrationen unverändert blieben (Abb. 12, Kap. 3.3.1). Im Ergebnis zeigt der trendfreie Verlauf der ANC keine gewässerchemische Erholung bezüglich der Säurebelastung an, weil die NO_3^- den Anstieg der BC und den Rückgang der SO_4^{2-} kompensierten. Der in anderen Fließgewässern deutliche Anstieg der mittleren pH - Werte (SCHAUMBURG et al. 2008, SUCKER et al. 2011) ist im Forellenbach mit 0.04/a nur schwach ausgeprägt und schwach signifikant (Tab. 12 Anhang). Allerdings lässt sich an den pH - Minima der Tagesproben eine deutliche Erholung ablesen: sie stiegen von unter pH 4.5 (1992) auf durchgehend oberhalb von pH 5.5 seit 2006 an (Abb. 13, Kap. 3.3.2). Diese pH – Minima werden während Hochwasserepisoden durch den Eintrag von Bodenwasser erzeugt. Insofern belegt der Anstieg der pH – Minima den Rückgang der deponierten und im Boden gespeicherten Säure, die während der Schneeschmelze in den Vorfluter gelangen.

Er belegt auch das Ende der flächigen Überschussnitrifikation, die bei sommerlichen Hochwässern zu Säureschüben führten. Die Saisonalität der episodischen Gewässerversauerung mit einem Maximum zur Schneeschmelze wurde dadurch nicht verändert (Abb. 17, Kap. 3.3.3).

Die $\text{Al}^{\text{n+}}$ als Produkt der Säurepufferung im Boden wiesen in allen Jahren hochsignifikant positive Beziehungen zum Logarithmus des Abflusses auf (Abb. 14, Kap. 3.3.2), deren Regressionskoeffizienten jedoch tendenziell kleiner zu werden scheinen. Unter den versauernden Agenzien ist die Beziehung des DOC zum logarithmierten Abfluss hochsignifikant positiv und weist keinen Bedeutungswandel über die Zeit auf. Damit können die organische Bodenaufgabe und der oberste Mineralboden als Herkunftsraum für DOC, $\text{Al}^{\text{n+}}$ und andere Schwermetalle identifiziert werden (SCHWARZE und BEUDERT 2009), da tiefere Mineralbodenhorizonte nur sehr geringe DOC und $\text{Fe}^{\text{n+}}$ aufweisen (Tab. 7, Kap. 3.2.1 und Tab. 9, Kap. 3.2.2). Der DOC spielt eine wesentliche Rolle bei der Kontrolle der ANC während Hochwasserepisoden (WELLINGTON and DRISCOLL 2004), wobei die versauernde Wirkung vom pH-Wert (OLIVER et al. 1983, HRUSKA et al. 2003) bzw. den Konzentrationen der begleitenden Anionen starker Mineralsäuren abhängig ist.

Über den gesamten Untersuchungszeitraum unterlagen die Regressionskoeffizienten der jährlichen SO_4^{2-} - Abflussbeziehungen einem hoch signifikanten negativen Trend. Die SO_4^{2-} waren bis 2004 hochsignifikant positiv mit dem Abfluss korreliert (Abb. 14, Kap. 3.3.2), seit 2009 jedoch negativ, weil die SO_4^{2-} des Niederschlags und der Auflagesickerwässer geringer sind als die SO_4^{2-} des Grundwassers (Abb. 11, Kap. 3.2.2). Direkte und oberflächennahe Abflussbeiträge führen daher inzwischen zur Verdünnung der SO_4^{2-} im Vorfluter. Die NO_3^- wiesen bis 1999 meist keine Beziehung zum Abfluss auf, weil die Ökosysteme des Untersuchungsgebiets den eingetragenen und intern produzierten DIN zu großen Teilen zurückhielten (Abb. 14, Kap. 3.3.2). Lediglich in den Jahren 2000 und 2007 machte sich die Überschussmineralisation in einer hochsignifikanten Erhöhung der NO_3^- - Abflussbeziehung bemerkbar. In den Jahren dazwischen (2000 – 2006) waren die Regressionskoeffizienten hochsignifikant negativ, weil die in den Vorjahren im Oberboden erzeugte Salpetersäure mit dem Sickerwasserstrom schnell in den Grundwasserleiter gelangt war. Seitdem steigen die NO_3^- im Vorfluter mit zunehmendem Beitrag des Grundwassers.

Über die Zeitreihen der Korrelationskoeffizienten der $\text{Al}^{\text{n+}}$ zu den Säureanionen und DOC lässt sich der Bedeutungswandel der versauernden Agenzien eindrucksvoll belegen (Abb. 15 Kap. 3.3.2). $\text{Al}^{\text{n+}}$ war nur in einem Jahr signifikant positiv mit NO_3^- , in den meisten Jahren wegen der effektiven Pufferung im Grundwasserleiter jedoch signifikant negativ korreliert. $\text{Al}^{\text{n+}}$ war bis 2004 durchgehend signifikant positiv mit SO_4^{2-} , seit 2008 jedoch negativ korreliert, weil $\text{Al}^{\text{n+}}$ nur über das Bodenwasser in den Vorfluter gelangen kann, im Grundwasserleiter dagegen sorbiert bzw. gefällt wird. Seit Beginn der durchgehenden DOC - Messungen ist der DOC signifikant positiv mit $\text{Al}^{\text{n+}}$ korreliert. Die beiden Jahre mit einer ausreichenden Anzahl von Messungen (1993 und 1998) machen diesen engen Zusammenhang auch für die 1990er Jahren wahrscheinlich.

Im Chemismus individueller zeitlich hoch aufgelöster Hochwasserereignisse war der Bedeutungsverlust des SO_4^{2-} für die Versauerung des Vorfluters ab 2004 ablesbar (Abb. 16 Kap. 3.3.2), ebenso die nur in den Jahren 2000/2001 und 2007 vorhandenen Versauerungseffekte durch NO_3^- . Dagegen folgten die $\text{Al}^{\text{n+}}$ während aller Hochwässer dem Verlauf des Abflusses und belegen damit die Wirkung des DOC als einziger und natürlicher Quelle der Bodenversauerung.

5 Zusammenfassung

Im Forellenbachgebiet sind die Einträge von $\text{SO}_4\text{-S}$ aus der Atmosphäre zwischen 1992 und 2009 um mehr als 50% im Freiland und unter Buche und um mehr als 70% unter Fichte zurückgegangen. Der Anstieg der Säureneutralisationskapazität in der Deposition ist zeitgleich signifikant und stöchiometrisch erfolgt, weil der DIN - Eintrag kaum Veränderungen erfuhr und der Eintrag basisch wirkender Kationen unverändert geblieben ist.

Für die Sickerwässer im Mineralboden unter Buche B1 resultierte daraus eine deutliche Entsäuerung mit einem Rückgang der SO_4^{2-} , Al^{n+} und H^+ um mehr als 50% und mit dem hochsignifikanten Anstieg der ANC. Die signifikant verringerten Konzentrationen von Basenkationen und NO_3^- deuten auf eine verbesserte Nährstoffaufnahme durch den Bestand hin.

Im regenerierenden Fichtenbestand reagierte nur das Auflagesickerwasser mit einem hochsignifikanten Rückgang der SO_4^{2-} auf den Rückgang der Depositionen. Der Entsäuerungstrend im Mineralboden ist wegen der Überschussmineralisation nach dem Absterben des Bestands durch Borkenkäferbefall statistisch nicht absicherbar, nach dem Verlauf der Zeitreihe jedoch absehbar. Der Versauerungseffekt durch Überschussnitrifikation übertraf die Wirkung der Einträge aus der Atmosphäre mit bis zu zehnfach erhöhten NO_3^- und Al^{n+} bei weitem, wenn auch nur für wenige Jahre (1997 – 2002). Wie unter Buche waren die Al^{n+} im Mineralbodensickerwasser vor 1997 und nach 2000 hochsignifikant mit den SO_4^{2-} korreliert. Dazwischen jedoch folgten sie annähernd stöchiometrisch dem Ausmaß der Salpetersäurebildung.

Die Stoffbilanzen ergaben bereits vor 1992 Nettoausträge für SO_4^{2-} auf Bestandesebene und ab 1995 für das Einzugsgebiet. Ein Teil der schwefelsauren Depositionen früherer Jahrzehnte wurde wahrscheinlich durch Bildung eines Speichers aus metastabilen Salzen im Boden gepuffert. Die Entsäuerung der Böden erfolgte seitdem über den Abbau dieses Speichers unter Freisetzung von SO_4^{2-} und H^+ , wobei die Ionenaktivitätsprodukte für Jurbanit als Modellsubstanz in allen mineralisch geprägten Boden-, Grund- und Bachwässern nahe am thermodynamischen Löslichkeitsprodukt lagen und trendfrei waren .

Der Chemismus des Vorfluters belegt die Entsäuerung der mineralischen Oberböden auf der Skala des Einzugsgebiets. Der Anstieg der pH - Minima dokumentiert eine weniger starke episodische Versauerung des Baches bei Hochwasser, sodass geringere Aktivitäten physiologisch schädlicher oder toxischer Al^{n+} - Spezies vorliegen. Al^{n+} , Fe^{n+} , H^+ und DOC wiesen durchgehend signifikante positive Beziehungen zum Logarithmus des Abflusses und zueinander auf. Damit können organische Auflage und oberster Mineralboden als Herkunftsräume versauernder Agenzien identifiziert werden. Während NO_3^- nur in zwei Jahren signifikant zur episodischen Gewässerversauerung beitrug, war SO_4^{2-} bis 2004 durchgehend signifikant positiv, wenn auch mit sinkenden Regressionskoeffizienten, mit dem Abfluss und mit Al^{n+} korreliert. Seit 2005 werden die SO_4^{2-} des Vorfluters bei Hochwasser erniedrigt, wie bereits die NO_3^- in den meisten Jahren seit 2003.

Während der Entsäuerungsprozess im Boden langsam mit der Tiefe fortschreiten wird, bis SO_4^{2-} - Einträge und - Vorräte im Gleichgewicht sind, ist er im Hinblick auf den Vorfluter insoweit abgeschlossen, als saure Gruppen des DOC nunmehr die einzigen Agenzien der episodischen Versauerung sind. Diese Versauerung ist ein natürlicher Prozess.

Literaturverzeichnis

- 1) ALEWELL, C.: Twenty years reversibility of soil and water acidification in Europe: Mechanisms, Predictions and Consequences. Habilitation Thesis, University of Bayreuth. 2001.
- 2) BERTSCH, P. M.: Aluminum speciation: Methodology and Applications. In: NORTON, S. A., LINDBERG, S. E. and PAGE, A. L. (eds.): Acidic Precipitation, Volume 4: Soils, Aquatic Processes and Lake Acidification., S. 63 - 105. Springer New York Berlin Heidelberg (1989)
- 3) BEUDERT, B. und BREIT, W.: Untersuchung regionalisierter Klimaszenarien im Hinblick auf die kleinräumige Wasserhaushaltsmodellierung des Forellenbachgebiets im Klimawandel. Fkz. 351 01 012 des Umweltbundesamtes; Nationalparkverwaltung Bayerischer Wald, Grafenau (2009).
- 4) BEUDERT, B. und BREIT, W.: Untersuchungen zum Stickstoffeintrag und zum wassergebundenen Stickstoffhaushalt des Forellenbachgebiets. Fkz. 351 01 012 des Umweltbundesamtes; Nationalparkverwaltung Bayerischer Wald, Grafenau (2010).
- 5) BEUDERT, B. und BREIT, W.: Zwölf Jahre Integrated Monitoring Programm an der Messstelle Forellenbach im Nationalpark Bayerischer Wald. Fkz. 351 01 012 des Umweltbundesamtes; Nationalparkverwaltung Bayerischer Wald, 307 S., Grafenau (2004).
- 6) BEUDERT, B., BREIT, W., DIEOLDER, U. und KAISER, M.: Errichtung und Betrieb einer Messstelle für das ECE - Projekt Integrated Monitoring im Rahmen der ECE - Luftreinhaltekonvention. Abschlussbericht zum F+E - Vorhaben 104 02 643 des Umweltbundesamtes. Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft, Freising (1994).
- 7) BEUDERT, B., BREIT, W., DIEOLDER, U. und KAISER, M.: Integrated Monitoring im Nationalpark Bayerischer Wald. Abschlußbericht zum F+E - Vorhaben 104 02 700 des Umweltbundesamtes. Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft, 265 S., Freising (1997).
- 8) BEUDERT, B.: Analyse der unterschiedlichen Zuwächse der Stammdurchmesser in den Buchenbeständen B1 und B2. Sicherstellung des Integrated Monitoring - Programme an der Meßstelle Forellenbach im Bayerischen Wald. Jahresbericht 1999. Fkz. 351 01 012, Göttingen (2000).
- 9) BEUDERT, B.: Überprüfung der analytischen Qualität DOC - reicher Bodenwässer. In: IBK (INSTITUT FÜR BIOKLIMATOLOGIE): Sicherstellung des Integrated Monitoring - Programms an der Messstelle Forellenbach im Bayerischen Wald (Fkz. 351 01 006/03). Göttingen, S. 15 - 28 (1999b).
- 10) BEUDERT, B.: Veränderungen im Stoffhaushalt eines abgestorbenen Fichtenökosystems im Forellenbachgebiet des Nationalparks Bayerischer Wald. In: Einzugsgebiet Große Ohe – 20 Jahre hydrologische Forschung im Nationalpark Bayerischer Wald. Schriftenreihe Wasserhaushalt und Stoffbilanzen im naturnahen Einzugsgebiet Große Ohe, Heft 7, 162 S., ISSN 0937-0056, Nationalpark Bayerischer Wald, Grafenau (1999).
- 11) BURSCHEL, P., EDER, R., KANTARCI, D. und REHFUESS, K. E.: Wirkungen verschiedener Bodenbearbeitungsverfahren auf Wachstum, Phytomasseakkumulation und Nährelementgehalte junger Kiefernwaldökosysteme. Forstwiss. Cbl. 96, 321 - 338 (1977).
- 12) CHAO, T., HARWARD, M. and FANGS, S.: Exchange reaction between hydroxyl and sulphate ions in soils. Soil Science 104 - 108 (1965).
- 13) COURCHESNE, F. and HENDERSHOT, W. H.: Sulfate retention in some podzolic soils of the Laurentians, Quebec. Can. J. Soil Sci. 69: 337–350 (1989)
- 14) COZZARELLI, I. M., HERMAN, J. S. and PARNELL, R. A.: The mobilization of aluminum in a natural soil system: Effects of hydrological pathways. Water Res. Research 23, 859 - 874 (1987).
- 15) DE VRIES, W., REINDS, G. J., VAN DER SALM, C., DRAAIJERS, G. P. J., BLEEKER, A., ERISMAN, J. W., AUEE, J., GUNDERSEN, P., KRISTENSEN, H. L., VAN DOBBEN, H., DE ZWART, D., DEROME, J., VOOGD, J. C. H. and VEL, E. M.: Intensive monitoring of forest ecosystems in Europe. Technical Report. EC, UN/ECE, Brussels, Geneva, 177 S. (2001)
- 16) DE VRIES, W., VAN DER SALM, C., REINDS, G. J. and ERISMAN, J. W.: Element fluxes through European forest ecosystems and their relationships with stand and site characteristics. Environmental Pollution 148, 501–513 (2007).
- 17) DIEFFENBACH - FRIES, H. and BEUDERT, B. Report on national ICP IM activities in Germany. Fifteen years of monitoring in the Forellenbach area – using mass balances, bioindication, and modelling approaches to detect air pollution effects in a rapidly changing ecosystem: main results. In: KLEEMOLA, S., FORSIUS, M. (eds.). 16th Annual Report 2007, UNECE CLTAP, ICP IM, The Finnish Environment, 26/2007: 6381. (2007)

- 18) DVWK (DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU): Entnahme von Proben für hydrogeologische Grundwasseruntersuchungen. DVWK - Merkblätter zur Wasserwirtschaft 203. Parey Verlag (1982).
- 19) DVWK (DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU): Gewinnung von Bodenwasserproben mit Hilfe der Saugkerzen - Methode. DVWK - Merkblätter zur Wasserwirtschaft 217. Parey Verlag (1990)
- 20) EDC: Manual for Integrated Monitoring. Programme Phase 1993 - 1996. National Board of Waters and the Environment, Finland (1993)
- 21) FELLER, M. C.: Trends in precipitation and streamwater chemistry in East Creek watershed in south-western British Columbia, 1971–2008. *J. Limnol.*, 69 (Suppl. 1), 77 - 91 (2010).
- 22) FISCHER - SCHERL, TH., HOFFMANN, R., KÜGEL, B., MERK, G. und MILLER, H.: Einfluß der Gewässerversauerung auf die Fischfauna. In BAYERISCHE LANDESANSTALT F. WASSERFORSCHUNG (Hrsg.): Gewässerversauerung im nord- und nordostbayerischen Grundgebirge. S.281 – 395, München (1988).
- 23) FOSTER, D. R. and ORWIG, D. A.: Preemptive and Salvage Harvesting of New England Forests: When Doing Nothing Is a Viable Alternative. *Conservation Biology* Volume 20, No. 4, 959–970 (2006)
- 24) FREVERT, T.: Hydrochemisches Praktikum. Uni - Taschenbücher UTB 1256. Birkhäuser Verlag Basel - Boston - Stuttgart (1983).
- 25) GAUGER, T., ANSHELM, F., SCHUSTER, H., ERISMAN, J., VERMEULEN, A., DRAAIJERS, G., BLEEKER, A. and NAGEL, H. - D.: Mapping of ecosystem specific long - term trends in deposition loads and concentration of air pollutants in Germany and their comparison with Critical Loads and Critical Levels. Abschlussbericht BMU/UBA 29942210. Institut für Navigation, Stuttgart (2002)
- 26) GIETL, G.: Untersuchungen zur Bulk Deposition im Einzugsgebiet der Großen Ohe. *Landwirtschaftliches Jahrbuch* 67, S. 123 - 129, Sonderheft (1990).
- 27) GRAF PANNATIER, E., THIMONIER, A., SCHMITT, M., WALTHERT, L. and WALDNER, P.: A decade of monitoring at Swiss Long - Term Forest Ecosystem Research (LWF) sites: can we observe trends in atmospheric acid deposition and in soil solution acidity? *Envir. Monit. Assess.* 174, 3–30 (2011)
- 28) HAAG, I.: Hydrochemische Dynamik und Versauerungsmechanismen im Quellgebiet der Großen Ohe. Schriftenreihe Wasserhaushalt und Stoffbilanzen im naturnahen Einzugsgebiet Große Ohe. Heft 6. Nationalparkverwaltung Bayerischer Wald, Grafenau (1997).
- 29) HEIL, K.: Untersuchungen zum Stoffhaushalt von Fichten - und Buchen - Waldökosystemen des Inneren Bayerischen Waldes (Nationalpark Bayerischer Wald) unter Berücksichtigung der höheren Lagen. *GSF-Bericht* 26/91, S. 335 - 352, Neuherberg (1991).
- 30) HRUŠKA, J., KÖHLER, S., LAUDON, H. and BISHOP, K.: Is a Universal Model of Organic Acidity Possible: Comparison of the Acid/Base Properties of Dissolved Organic Carbon in the Boreal and Temperate Zones. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1726 - 1730 (2003)
- 31) HUBER, C., BAUMGARTEN, M., GÖTTLEIN, A. and ROTTER, V.: Nitrogen turnover and nitrate leaching after bark beetle attack in Mountainous Spruce Stands of the Bavarian Forest National Park. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 4: 391 - 414 (2004)
- 32) KÖLLING, C.: Die Zusammensetzung der Bodenlösung in sturmgeworfenen Fichtenforst - Ökosystemen. Schriftenreihe der Forstwissenschaftlichen Fakultät der Universität München und der Bayerischen Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt, Nr. 133, 134 S. (1993)
- 33) KOPÁČEK, J. and HEJZLAR, J.: Water chemistry of surface tributaries of the acidified mountain lakes in the Bohemian Forest. *Silva Gabreta* (2), S. 175 - 197 (1998).
- 34) KOPÁČEK, J. and HRUŠKA, J.: Reconstruction of acidic deposition in the catchments of Plešné and Čertovo lakes (the Bohemian Forest). *Silva Gabreta*, in review (2010).
- 35) LAWÄ (LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER): Grundwasserrichtlinie 3/93: Grundwasser, Richtlinien für Beobachtung und Auswertung, Teil 3 - Grundwasserbeschaffenheit (1993)
- 36) LIKENS, G. E., BORMANN, F. H., PIERCE, R. S., EATON, J. S. and JOHNSON, N. M.: *Biogeochemistry of a forested world*. Springer, New York, 146 S. (1977).
- 37) LWF (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT): 15 Jahre Integriertes Messnetz Stoffeintrag – Grundwasser. Informationsbericht Nr. 2/2004 , München (2004).
- 38) MÄÄTTÄ, A., SALMI, T., ANTTILA, P. and RUOHO - AIROLA, T.: MAKESENS 1.0. EXCEL template for the calculation of trend statistics of annual time series. Finnish Meteorological Institute, Helsinki, Finland (2002)

- 39) MANDERSCHIED, B., MATZNER, E., MEIWES, K. - J. and XU, Y.: Long - term development of element budgets in a Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) forest of the German Solling area. *Water, Air and Soil Pollution* 79: 3 - 18 (1995).
- 40) MATZNER, E and PRENZEL, H. Acid deposition in the German Solling area: effects on soil solution chemistry and Al mobilization. *Water, Air, and Soil Pollution* 61, S.221 - 234 (1992).
- 41) MEIWES, K. J., ASCHE, N., BLOCK, J., KALLWEIT, R., RABEN, G. und KÖLLING, CH.: Potenziale und Restriktionen der Biomassennutzung im Wald. *AFZ - DerWald* 10 - 11, 598 - 603 (2008)
- 42) MITCHELL, M. J., LOVETT, G., BAILEY, S., BEALL, F., BURNS, D., BUSO, D., CLAIR, T. A., COURCHESNE, F., DUCHESNE, L., EIMERS, C., FERNANDEZ, I., HOULE, D., JEFFRIES, D. S., LIKENS, G. E., MORAN, M. D., ROGERS, C., SCHWEDE, D., SHANLEY, J., WEATHERS, K. C. and VET, R.: Comparisons of watershed sulfur budgets in southeast Canada and northeast US: new approaches and implications. *Biogeochemistry* 103, S. 181–207 (2011)
- 43) NORDSTROM, D. K.: The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system Al_2O_3 - SO_4 - H_2O at 298K. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, S. 681 - 692 (1982).
- 44) OLIVER, B. G., THURMAN, E. M. and MALCOLM, R. L.: The contribution of humic substances to the acidity of coloured natural waters. *Geochim.Cosmochim. Acta* (47), S.2031 - 2035 (1983).
- 45) PARDO, L. H., DRISCOLL, C. T. and LIKENS, G. E.: Patterns of nitrate loss from a chronosequence of clear - cut watersheds. *Water, Air and Soil Pollution* 85: 1659 - 1664 (1995).
- 46) PITMAN, R., VANGUELOVA, E. I. and BENHAM, S.: Effects of phytophagous insects on the nutrient fluxes through forest stands in the UK Level II network. *Proceedings of EU COST Workshop ‘Forest Ecosystems in a Changing Environment’*, Istanbul, Turkey (2008).
- 47) PRENZEL, J. und SCHULTE - BISPING, H.: Ionenbindung in deutschen Waldböden - Eine Auswertung von 2500 Bodenuntersuchungen aus 25 Jahren. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme der Universität Göttingen, Reihe B, Bd. 29* (1991).
- 48) PRIETZEL, J. und FEGER, K. - H.: Al - Spezies im Sickerwasser saurer Waldböden - Einfluß von Wasserbewegung und Löslichkeitsgleichgewichten. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 154, S.271 - 281 (1991).
- 49) REUSS, J. O. and JOHNSON, D. W.: Acid deposition and the acidification of soils and waters. *Ecological Studies* 59. Springer Berlin (1986).
- 50) SCHAUMBURG, J., KIFINGER, B., LEHMANN, R., MAETZE, A., CORING, E. und BALTZER, S.: Monitoringprogramm für versauerte Gewässer durch Luftschadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland im Rahmen der ECE. Bericht der Jahre 2005–2006, Bayerisches Landesamt für Umwelt im Auftrag des Umweltbundesamtes, München, 235 S. (2008)
- 51) SCHMITT, M., THÖNI, L., WALDNER, P. and THIMONIER, A.: Total deposition of nitrogen on Swiss long - term forest ecosystem research (LWF) plots: comparison of the throughfall and the inferential method. *Atmospheric Environment* 39 (6): 1079 - 1091 (2005).
- 52) SCHMITT, S.: Tracerhydrologische Untersuchungen zu Veränderungen im Wasser- und Stoffhaushalt von Einzugsgebieten im Nationalpark Bayerischer Wald infolge borkenkäferinduzierten Absterbens von Fichtenbeständen. Unveröffentlichte Diplomarbeit an der TU Dresden, Institut für Hydrologie und Meteorologie, 157 S., Dresden (2008).
- 53) SCHWARZE, R. und BEUDERT, B.: Analyse der Hochwassergenese und des Wasserhaushalts eines bewaldeten Einzugsgebietes unter dem Einfluss eines massiven Borkenkäferbefalls. *Hydrologie und Wasserbewirtschaftung* 53 (4): 236 - 249 (2009).
- 54) SKIELVALE, B. L. (ed.): The 15 - year report: Assessment and monitoring of surface waters in Europe and North America; acidification and recovery, dynamic modelling and heavy metals. *ICP Waters Report* 73, 107 p, NIVA (2003)
- 55) SLOVIK, S., KAISER, W. M., KÖRNER, C., KINDERMANN, G. und HEBER, U.: Quantifizierung der physiologischen Kausalkette von SO_2 - Immissionssschäden. I. Ableitung von SO_2 - Immissionsgrenzwerten für akute Schäden an Fichte. *AFZ* 15, S. 800 - 805 (1992).
- 56) SOKOLOVA, T. A., and ALEKSEEVA, S. A.: Adsorption of sulfate ions by soils. *Eurasian Soil Science*, 41(2), 140–148 (2008)
- 57) SUCKER, C., VON WILPERT, K. and PUHLMANN, H.: Acidification reversal in low mountain range streams of Germany. *Environ. Monit. Assess.* 174, 65–89 (2011)
- 58) UBA (UMWELTBUNDESAMT): Luft und Luftreinhalte - Jahresmitteltabellen für SO_2 und NO_2 . <http://www.umweltbundesamt.de/luft/luftmessnetze/jahresmittel/> (2011).
- 59) UBA (UMWELTBUNDESAMT): Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990. <http://www.umweltbundesamt.de/emissionen/publikationen.htm> (2010)

- 60) ULRICH, B.: Ökologische Gruppierung von Böden nach ihrem chemischen Bodenzustand. Z. Pflanzen-
ernähr. Bodenk. 144, S. 289 - 305 (1981).
- 61) ULRICH, B.: Rechenweg zur Schätzung der Flüsse in Waldökosystemen - Identifizierung der sie bedin-
genden Prozesse. Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben, Reihe A, Bd. 84. Göt-
tingen (1988).
- 62) VAN BREEMEN, N., MULDER, J., DRISCOLL, C. T.: Acidification and alkalinisation of soils. Plant
and Soil 75, S. 283 - 308 (1983)
- 63) VANGUELOVA, E. I., BENHAM, S., PITMAN, R., MOFFAT, A. J., BROADMEADOWS, M. and
NISBET, T.: Chemical fluxes in time through forest ecosystems in the UK – Soil response to pollution
recovery. Environmental Pollution, 158, 1857–1869 (2010).
- 64) VITOUSEK, P. M., GOSZ, J. R., GRIER, C. C., MELILLO, J. M., REINERS, W. R. and TODD, R. L.:
Nitrate losses from disturbed ecosystems. Science 204, 469 – 474 (1979).
- 65) WELLINGTON, B. I. and DRISCOLL, C. T.: The episodic acidification of a stream with elevated con-
centrations of dissolved organic carbon. Hydrological Processes, 18, 2663 - 2680 (2004)
- 66) WENTZEL, K. F.: Die Geschichte der Waldschäden durch Luftschadstoffe. AFZ/Der Wald 16, S.895 -
898 (1997)
- 67) ZIMMERMANN, F., PLESSOW, K., QUECK, R., BERNHOFER, C. and MATSCHULLAT, J.: Atmos-
pheric N - and S - fluxes to a spruce forest – Comparison of inferential modelling and the throughfall
method. Atmospheric Environment, 40: 4782 - 4796 (2006).

Anhang

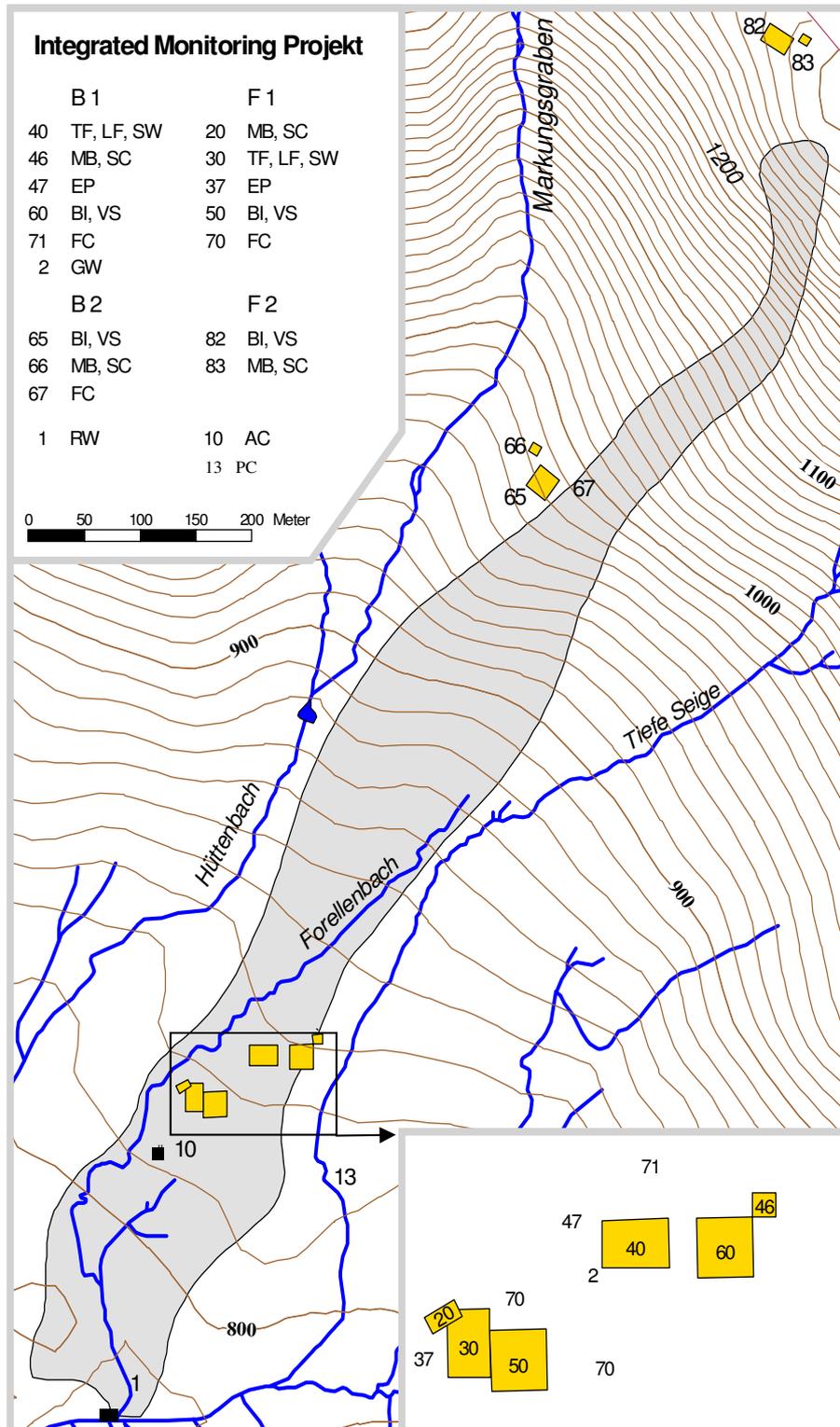
Tab. 1: Größe und Höhenlage der Untersuchungsflächen und Messstationen.....	49
Karte 1: Topographische Karte des Forellenbachgebiets mit den Dauerbeobachtungsflächen und Messstationen sowie den dort durchgeführten Untersuchungsprogrammen (Programmcodes und Flächennummern siehe Tab. 1).	50
Karte 2: Topographische Karte des Einzugsgebiets der Großen Ohe mit den Teileinzugsgebieten Markungsgraben (LFW) und Forellenbach (ECE - IM).....	51
Abb. 1: Jahresniederschlagssummen verschiedener Messstationen entlang des Höhengradienten im Forellenbachgebiet in den Jahren 1991 bis 2009.....	51
Abb. 2: Critical load Funktion für Säure und eutrophierenden Stickstoff und die Gesamtdositionsraten für den Buchenbestand B1 von 1992 bis 2009.	52
Abb. 3: Ionenaktivitätsprodukte für Jurbanit im Grundwasser an der Messstelle 2213000 (n = 246) und Sättigungsindex $SI = \log(IAP/K_L)$ für $K_L = 10^{-17.8}$	52
Abb. 4: Mittelwerte und Standardabweichungen der Jahresmediane der DOC - Konzentrationen in den Bodensickerwässern der Intensivmessflächen B1 und F1 (1992 - 2009) und Markungsgraben 01 (1992 - 2002, LWF 2004).	53
Tab. 2: Entwicklung der Flächenanteile der Bestandsformen (%) im Forellenbachgebiet und der sie repräsentierenden Depositionsmessflächen zur Ermittlung des Stoffeintrags	54
Tab. 3: Ionenaktivitätsprodukte für Gibbsit ($pAl + 3pOH$), Jurbanit ($pAl + pOH + pSO_4$) und Alunit ($3pAl + 6OH + 2pSO_4 + pK$) in Bodensickerwässern des Buchenbestands B1.	54
Tab. 4: Ionenaktivitätsprodukte für Gibbsit ($pAl + 3pOH$), Jurbanit ($pAl + pOH + pSO_4$) und Alunit ($3pAl + 6OH + 2pSO_4 + pK$) in Bodensickerwässern des Fichtenbestands F1.	54
Tab. 5: Ionenaktivitätsprodukte und Sättigungsindizes für Gibbsit ($pAl + 3pOH$), Jurbanit ($pAl + pOH + pSO_4$) und Alunit ($3pAl + 6OH + 2pSO_4 + pK$) im Wasser des Forellenbachs.	55
Tab. 6: Monatsmittelwerte von Stoffkonzentrationen im Wasser des Forellenbachs.	55
Tab. 7: Stoffbilanzen für den Buchenbestand B1.	56
Tab. 8: Stoffbilanzen für den (regenerierenden) Fichtenbestand F1.	57
Tab. 9: Ermittlung der Gesamtsäurebelastung (keq/ha) des Bodens für den Buchenbestand B1	58
Tab. 10: Ermittlung der Gesamtsäurebelastung (keq/ha) des Bodens für den Fichtenbestand F1	58
Tab. 11: Mediane der Stoffkonzentrationen im Grundwasser an der Messstelle 2213000.....	59
Tab. 12: Abflussgewichtete Jahresmittelwerte der Stoffkonzentrationen im Forellenbach.....	59

Die Erfassung der Flächenverbreitung und -verteilung der Vegetation (Pflanzengesellschaften, Baumbestände), der pedochemischen Standortseigenschaften wie auch der Vogelpopulationen erfolgte über Rasterinventuren (EDC 1989a). Das Rasternetz, welches in das nationale Gauß - Krüger - Koordinatennetz eingehängt ist, weist eine Maschenweite von 141 m auf. Die Mittelpunkte der Rasterflächen wurden im Jahre 1990/91 für die Waldinventur der Nationalparkverwaltung im Gelände dauerhaft mit Rohrmarken gesichert. Vegetations- und Waldinventur wurden auf 50 Kreisflächen mit Radius 12,6 m (0,05 ha) durchgeführt, die Probenahme der bodenchemischen Inventur am jeweiligen Flächenmittelpunkt von 30 Kreisflächen.

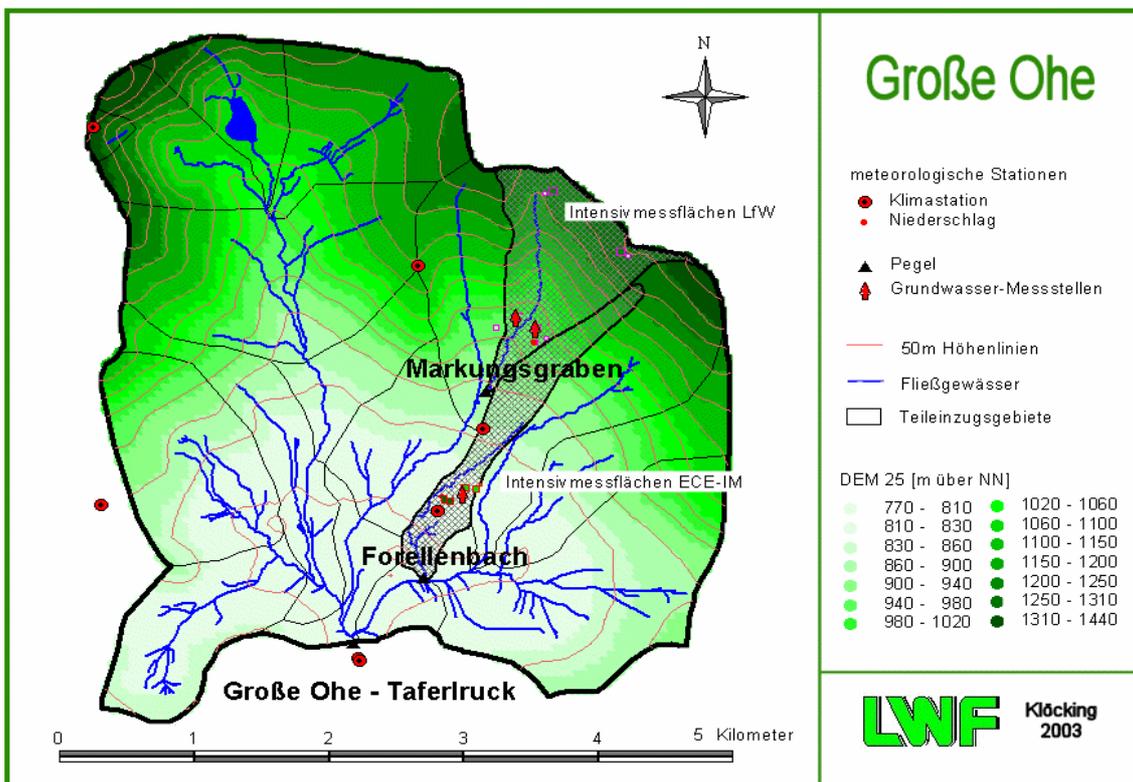
Die Dauerbeobachtungsflächen sowie die Messflächen und Messstationen zur Erfassung der Stoffflüsse und der Grundwasserbeschaffenheit liegen im zentralen Bereich des Untersuchungsgebietes auf 815 - 825 m ü. NN (Karte 1, s. u.) in repräsentativen Baumbeständen (Fichte F1, Buche B1). Diese Flächen sind über einen Rundweg, an dem auch der Stahlgerüsturm (807 m ü. NN) und die Pegelstation (787 m ü. NN) liegen, ganzjährig erreichbar. Die Untersuchungsbäume zur Nadel- und Blattanalyse sowie zur Bioindikation durch Flechten stehen bandartig im Abstand von 10 - 40 m um die Dauerbeobachtungsflächen. Größe und Höhenlage der Dauerbeobachtungsflächen sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1: Größe und Höhenlage der Untersuchungsflächen und Messstationen.

Bestand	Fläche/ Station	Höhe ü. NN (m)	Größe (ha)	Untersuchungsprogramme
Weitau Taferlruck	01	787		Vorfluter (RW)
	02	820		Grundwasser (GW)
	10	807		Luftchemie (AC)
	13	810		Niederschlagsdeposition (PC)
	14	770		Niederschlagsdeposition (PC)
B1 Buche	40 46 47 60 71	820 825 820 820	0,240 0,040 0,250	Deposition (TF, SF), Streufall (LF), Bodenwasser (SW) Bodenmikrobiologie (MB), Bodenchemie (SC) Epiphyten (EP) Bäume (BI), Vegetation (VS) Nährstoffversorgung (FC)
B2 Buche	65 66 67	980 990 1010	0,250 0,040	Bäume (BI), Vegetation (VS) Bodenmikrobiologie (MB), Bodenchemie (SC) Nährstoffversorgung (FC)
F1 Fichte	20 30 37 50 70	815 815 815 815 815	0,045 0,210 0,250	Bodenmikrobiologie (MB), Bodenchemie (SC) Deposition (TF), Streufall (LF), Bodenwasser (SW) Epiphyten (EP) bis 1996 Bäume (BI), Vegetation (VS) Nährstoffversorgung (FC)
F2 Fichte	82 83	1290 1292	0,250 0,045	Bäume (BI), Vegetation (VS) nur 1995 Bodenmikrobiologie (MB), Bodenchemie (SC)
F4 Fichte	10	~800	0,040	Bestandesdeposition (TF)



Karte 1: Topographische Karte des Forellenbachgebiets mit den Dauerbeobachtungsflächen und Messstationen sowie den dort durchgeführten Untersuchungsprogrammen (Programmcodes und Flächennummern siehe Tab. 1).



Karte 2: Topographische Karte des Einzugsgebiets der Großen Ohe mit den Teileinzugsgebieten Markungsgraben (LFW) und Forellenbach (ECE - IM).

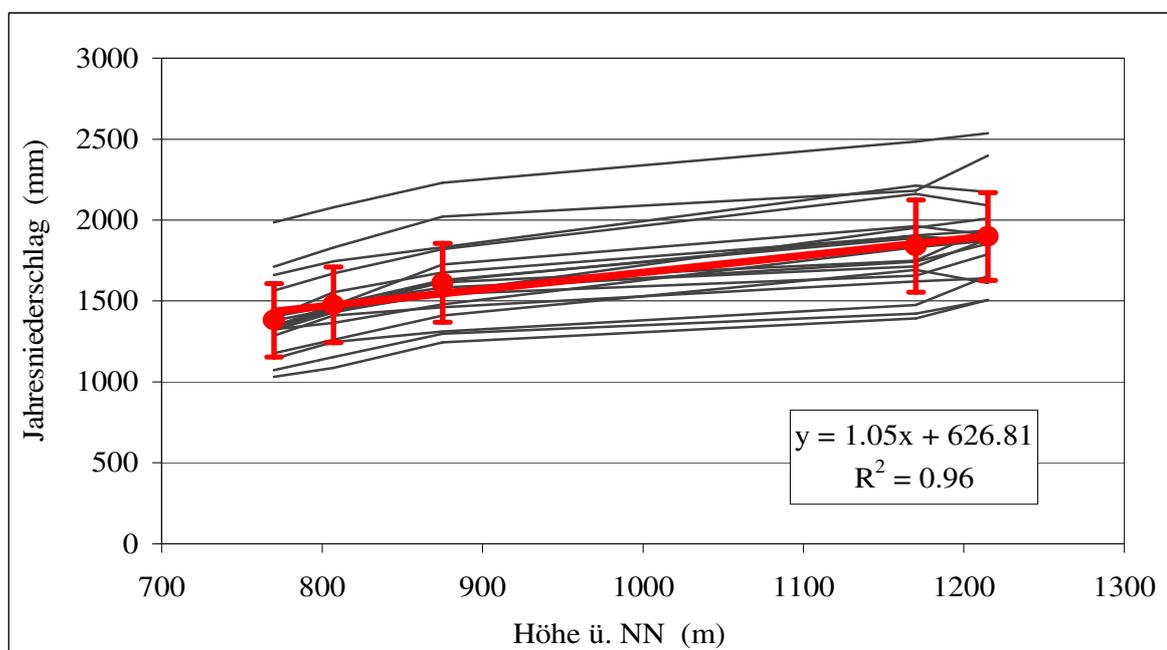


Abb. 1: Jahresniederschlagssummen entlang des Höhengradienten im Forellenbachgebiet in den Jahren 1991 bis 2009.

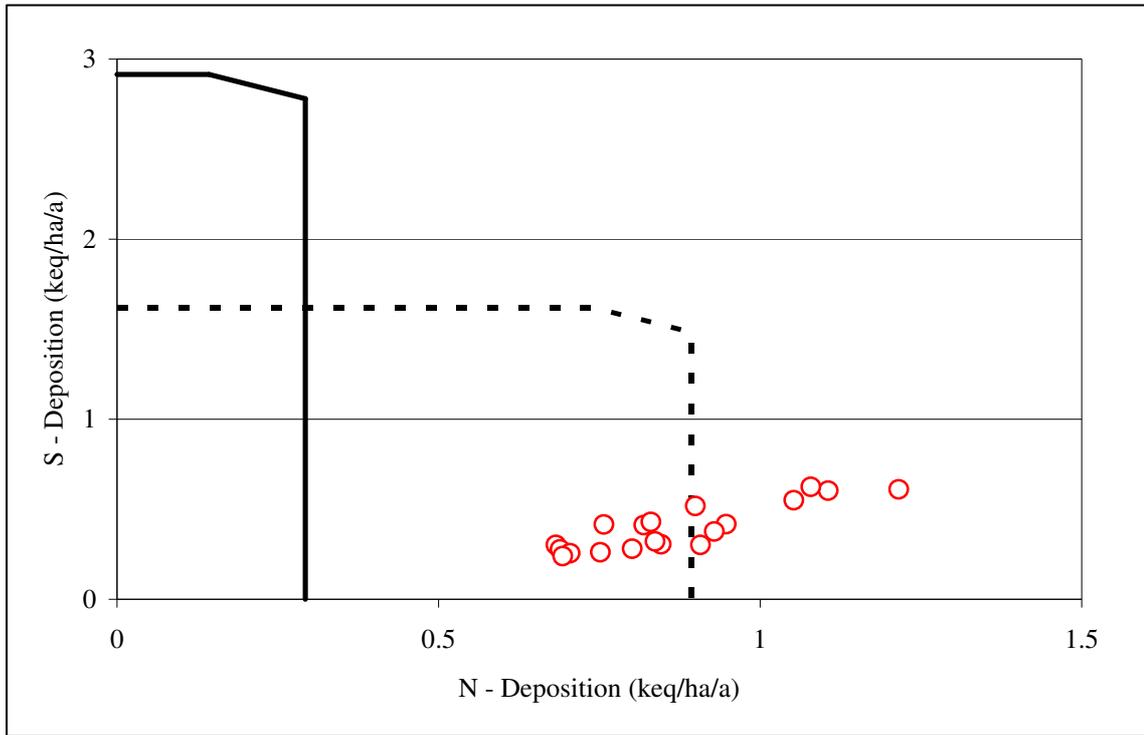
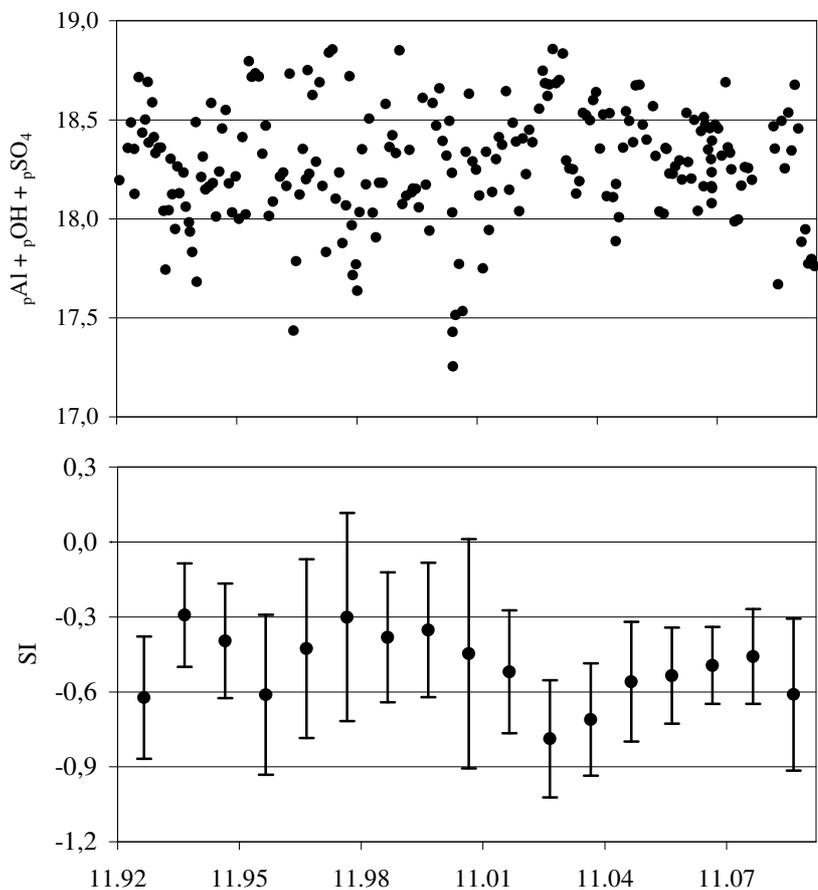


Abb. 2: Critical load Funktion für Säure und eutrophierenden Stickstoff und die Gesamtdepositionsraten für den Buchenbestand B1 von 1992 bis 2009. Die durchgezogene Linie kennzeichnet die critical load Funktion ohne Nutzung des Derbholzes mit Rinde.

Abb. 3:
oben:
Ionenaktivitätsprodukte für
Jurbanit im Grundwasser an
der Messstelle 2213000
(n = 246)
unten:
Sättigungsindex $SI = \log$
(IAP/K_L) für $K_L = 10^{-17.8}$



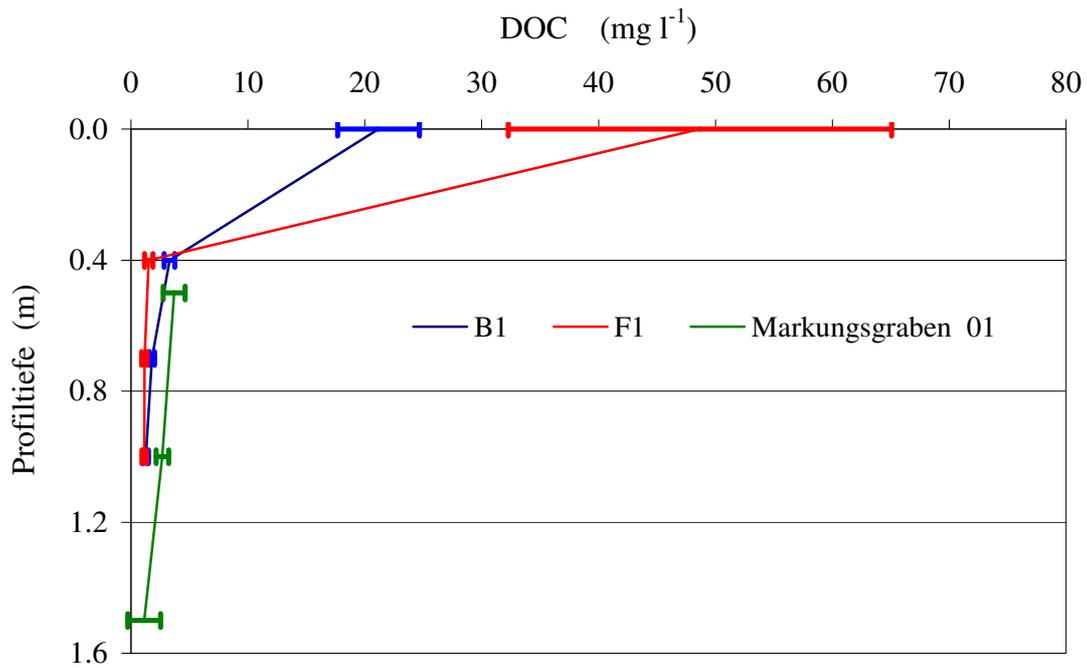


Abb. 4: Mittelwerte und Standardabweichungen der Jahresmediane der DOC - Konzentrationen in den Bodensickerwässern der Intensivmessflächen B1 und F1 (1992 - 2009) und Markungsgraben 01 (1992 - 2002, LWF 2004).

Tab. 2: Entwicklung der Flächenanteile der Bestandsformen (%) im Forellenbachgebiet und der sie repräsentierenden Depositionsmessflächen zur Ermittlung des Stoffeintrags

	Buche B1	Fichte F1	Fichte F4	Totholz F1
1992	31%	69%		
1993	31%	35%	35%	
1994	31%	35%	35%	
1995	31%	35%	35%	
1996	31%	35%	35%	
1997	31%		61%	8%
1998	31%		55%	14%
1999	31%		42%	27%
2000	31%		34%	35%
2001	31%		34%	35%
2002	31%		32%	37%
2003	31%		30%	39%
2004	31%		28%	41%
2005	31%		20%	49%
2006	31%		7%	62%
2007	31%		5%	64%
2008	31%		4%	65%
2009	31%		4%	65%

Tab.3: Ionenaktivitätsprodukte für Gibbsit ($pAl + 3pOH$), Jurbanit ($pAl + pOH + pSO_4$) und Alunit ($3pAl + 6OH + 2pSO_4 + pK$) in Bodensickerwässern des Buchenbestands B1.

	$pAl+3pOH$				$pAl+pOH+pSO_4$				$3pAl+6pOH+2pSO_4+pK$			
	40cm		100cm		40cm		100cm		40cm		100cm	
	$\bar{\varnothing}$	$\pm s$	$\bar{\varnothing}$	$\pm s$	$\bar{\varnothing}$	$\pm s$						
1993	32,4	0,8	32,7	0,6	17,5	0,3	17,8	0,1	82,2	1,6	82,7	0,9
1994	33,1	0,5	32,6	0,3	17,8	0,2	17,7	0,1	83,8	1,0	82,5	0,6
1995	33,3	0,3	32,0	0,3	17,9	0,1	17,6	0,1	84,2	0,6	81,5	0,5
1996	33,3	0,5	32,2	0,2	17,9	0,2	17,7	0,1	84,2	1,1	81,9	0,4
1997	33,1	0,3	32,4	0,3	17,8	0,2	17,7	0,1	83,6	0,8	82,1	0,5
1998	32,4	0,3	32,7	0,2	17,3	0,2	17,7	0,1	81,8	0,6	82,6	0,4
1999	32,7	0,3	32,6	0,2	17,4	0,2	17,7	0,1	82,3	0,7	82,4	0,3
2000	32,9	0,5	32,7	0,2	17,5	0,3	17,8	0,1	82,4	0,9	82,7	0,6
2001	32,4	0,4	32,4	0,2	17,6	0,2	17,6	0,1	81,6	0,8	82,0	0,4
2002	32,4	0,2	32,7	0,5	17,6	0,1	17,8	0,1	81,6	0,4	82,7	0,9
2003	32,5	0,2	32,8	0,3	17,7	0,2	17,8	0,1	81,9	0,7	82,8	0,5
2004	32,2	0,2	33,0	0,4	17,7	0,1	17,9	0,1	81,7	0,4	83,2	0,8
2005	32,2	0,1	32,6	0,4	17,7	0,1	17,8	0,1	81,8	0,3	82,4	0,7
2006	32,3	0,1	32,4	0,2	17,8	0,1	17,8	0,1	81,9	0,2	82,0	0,5
2007	32,1	0,3	32,4	0,2	17,9	0,1	17,8	0,1	82,0	0,5	82,2	0,4
2008	32,0	0,4	32,2	0,3	17,9	0,2	17,8	0,1	81,8	0,8	81,9	0,5
2009	32,0	0,2	32,2	0,2	17,9	0,1	17,8	0,1	82,1	0,5	81,9	0,4
$\bar{\varnothing}$	32,6	0,3	32,5	0,3	17,7	0,1	17,7	0,1	82,4	0,7	82,3	0,5

Tab. 4: Ionenaktivitätsprodukte für Gibbsit ($pAl + 3pOH$), Jurbanit ($pAl + pOH + pSO_4$) und Alunit ($3pAl + 6OH + 2pSO_4 + pK$) in Bodensickerwässern des Fichtenbestands F1.

	$pAl+3pOH$				$pAl+pOH+pSO_4$				$3pAl+6pOH+2pSO_4+pK$			
	40cm		100cm		40cm		100cm		40cm		100cm	
	$\bar{\varnothing}$	$\pm s$	$\bar{\varnothing}$	$\pm s$	$\bar{\varnothing}$	$\pm s$						
1992	32,5	0,7	31,9	0,5	18,0	0,3	17,8	0,2	82,6	1,6	81,9	1,1
1993	32,3	0,7	32,1	0,5	17,8	0,3	17,9	0,2	82,3	1,4	82,6	1,2
1994	32,9	0,6	33,0	0,6	18,1	0,2	18,2	0,2	84,3	1,3	84,6	1,4
1995	33,1	0,4	33,3	0,3	18,2	0,1	18,3	0,1	84,8	1,1	85,2	0,6
1996	32,6	0,5	33,2	0,4	18,2	0,1	18,3	0,2	84,0	1,0	85,0	0,8
1997	32,7	0,7	33,1	0,5	18,2	0,2	18,3	0,2	83,9	1,4	84,9	1,1
1998	32,2	0,7	32,1	0,4	18,0	0,2	18,0	0,1	83,3	1,3	83,0	0,8
1999	32,3	0,3	32,5	0,2	18,1	0,1	18,2	0,1	83,3	0,8	83,9	0,5
2000	32,2	0,5	32,8	0,4	18,1	0,2	18,3	0,2	83,1	1,1	84,6	0,9
2001	31,6	0,8	32,3	0,4	17,9	0,2	18,2	0,1	82,1	1,6	83,8	0,8
2002	31,9	0,5	32,2	0,3	18,0	0,2	18,2	0,1	82,8	1,1	83,9	0,6
2003	31,9	0,3	32,1	0,2	18,1	0,1	18,3	0,1	82,9	0,9	83,7	0,4
2004	31,5	0,6	31,8	0,2	18,0	0,2	18,2	0,1	82,0	1,2	83,2	0,6
2005	31,4	0,4	31,8	0,1	18,1	0,1	18,2	0,0	82,2	0,8	83,0	0,3
2006	31,5	0,4	31,9	0,1	18,0	0,1	18,2	0,0	82,2	0,9	83,5	0,4
2007	31,6	0,3	31,9	0,2	18,1	0,1	18,3	0,1	82,3	0,8	83,5	0,6
2008	31,6	0,5	31,7	0,4	18,1	0,2	18,3	0,2	82,3	1,0	82,8	1,0
2009	31,2	0,6	31,8	0,2	18,1	0,2	18,3	0,1	81,8	1,5	83,3	0,8
$\bar{\varnothing}$	32,1	0,5	32,3	0,3	18,1	0,2	18,2	0,1	82,9	1,1	83,7	0,8

Tab. 5: Ionenaktivitätsprodukte und Sättigungsindizes SI für Gibbsit (pAl + 3pOH), Jurbanit (pAl + pOH + pSO₄) und Alunit (3pAl + 6OH + 2pSO₄ + pK) im Wasser des Forellenbach.

	pAl+3pOH		SI	pAl+pOH+pSO ₄		SI	3pAl+6pOH+2pSO ₄ +pK		SI
	Ø	± s	Ø	Ø	± s	Ø	Ø	± s	Ø
1992	28.2	0.9	4.5	17.5	0.3	0.3	75.7	1.8	7.7
1993	29.0	1.1	3.7	17.9	0.4	-0.1	77.5	2.2	5.9
1994	28.5	1.2	4.2	17.6	0.3	0.2	76.3	2.2	7.1
1995	28.4	1.2	4.3	17.4	0.3	0.4	75.9	2.2	7.5
1996	28.7	1.3	4.0	17.6	0.4	0.2	76.5	2.4	6.9
1997	27.9	1.0	4.8	17.3	0.4	0.5	74.9	1.9	8.5
1998	28.4	1.3	4.3	17.5	0.4	0.3	76.0	2.4	7.4
1999	27.9	1.1	4.8	17.4	0.2	0.4	75.0	2.0	8.4
2000	28.2	1.5	4.5	17.5	0.4	0.3	75.7	2.7	7.7
2001	27.8	1.3	4.9	17.3	0.4	0.5	74.7	2.5	8.7
2002	28.4	1.5	4.3	17.6	0.4	0.2	76.1	2.8	7.3
2003	28.3	0.8	4.4	17.7	0.2	0.1	75.9	1.4	7.5
2004	27.8	0.6	4.9	17.5	0.2	0.3	75.0	1.1	8.4
2005	28.0	0.8	4.7	17.5	0.2	0.3	75.2	1.4	8.2
2006	28.3	1.4	4.4	17.6	0.3	0.2	75.8	2.6	7.6
2007	27.4	0.7	5.3	17.4	0.2	0.4	74.2	1.2	9.2
2008	27.4	1.0	5.3	17.4	0.3	0.4	74.2	1.8	9.2
2009	27.8	0.7	4.9	17.6	0.3	0.2	75.0	1.3	8.4
Ø	28.1	1.1	4.6	17.5	0.3	0.3	75.5	2.0	7.9

Tab. 6: Monatsmittelwerte von Stoffkonzentrationen im Wasser des Forellenbachs.

1992-1999	Al (µmol/l)		Cl (µeq/l)		SO ₄ (µeq/l)		NO ₃ (µeq/l)		AA (µeq/l)		BC (µeq/l)		ANC (µeq/l)	
	Ø	± s	Ø	± s	Ø	± s	Ø	± s	Ø	± s	Ø	± s	Ø	± s
11	5	2	28	4	87	11	44	8	159	13	303	43	144	48
12	7	3	26	4	93	12	46	11	165	17	286	41	121	37
1	5	2	24	3	86	8	50	7	160	8	301	34	141	33
2	4	2	23	2	81	5	54	11	157	9	289	24	132	24
3	6	3	22	3	86	6	56	15	164	16	266	37	102	27
4	9	4	24	4	88	9	53	17	165	23	253	38	88	46
5	4	2	24	3	76	11	44	11	145	17	283	56	139	66
6	5	2	24	5	74	10	42	16	140	14	306	34	165	34
7	4	2	23	3	69	7	49	20	141	24	320	23	179	26
8	3	1	26	5	68	10	50	14	144	17	341	23	197	20
9	4	3	28	5	70	14	45	12	143	19	328	40	185	47
10	7	5	30	6	86	21	44	14	160	25	325	49	165	42

2002-2009

11	5	3	27	4	62	5	121	13	210	17	359	59	148	54
12	5	2	26	4	63	5	117	11	205	16	339	54	134	45
1	5	3	24	4	64	3	116	10	204	14	334	68	130	60
2	5	3	24	3	64	4	120	13	208	15	334	64	126	58
3	6	2	21	3	63	4	112	10	197	11	291	42	94	38
4	6	2	19	3	64	4	108	13	191	17	280	38	89	29
5	4	2	20	2	63	4	104	19	187	19	323	44	135	38
6	5	2	21	2	58	4	104	23	183	23	348	43	165	33
7	5	2	23	3	55	3	106	24	184	28	376	37	192	21
8	6	3	23	4	56	3	99	23	179	28	360	64	181	45
9	4	1	26	4	60	4	117	20	203	26	385	35	182	37
10	5	3	28	4	61	6	119	19	208	25	378	48	170	49

Tab. 7: Stoffbilanzen für den Buchenbestand B1. Input: Gesamtdepositionsrate (ULRICH 1988); Output: Jahresmediane der [] * (H₂O (Input) – 550 mm) (BEUDERT und BREIT 2007)
 $BC = \sum(Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+)$

Input	BC	Na	Cl	Mn	Al	NO ₃	SO ₄	NH ₄	H ⁺	H2O mm
	keq/ha									
1992	0.34	0.11	0.15	0.02	0.02	0.54	0.61	0.68	0.40	1365
1993	0.25	0.14	0.13	0.02	0.02	0.44	0.52	0.46	0.49	1444
1994	0.30	0.14	0.15	0.02	0.02	0.50	0.55	0.55	0.45	1454
1995	0.33	0.15	0.17	0.02	0.02	0.55	0.62	0.53	0.43	1829
1996	0.23	0.10	0.10	0.02	0.02	0.39	0.41	0.37	0.34	1246
1997	0.27	0.14	0.14	0.02	0.02	0.42	0.41	0.40	0.33	1410
1998	0.41	0.13	0.15	0.02	0.02	0.42	0.43	0.41	0.29	1476
1999	0.26	0.15	0.15	0.02	0.02	0.39	0.30	0.29	0.25	1429
2000	0.47	0.17	0.17	0.02	0.02	0.49	0.42	0.46	0.29	1746
2001	0.29	0.21	0.14	0.02	0.02	0.34	0.28	0.35	0.25	1436
2002	0.25	0.17	0.15	0.02	0.02	0.46	0.38	0.47	0.44	2079
2003	0.22	0.14	0.11	0.02	0.02	0.32	0.26	0.38	0.28	1155
2004	0.21	0.16	0.14	0.02	0.02	0.35	0.24	0.34	0.42	1260
2005	0.31	0.20	0.15	0.02	0.02	0.45	0.30	0.39	0.33	1474
2006	0.27	0.25	0.15	0.02	0.02	0.46	0.30	0.45	0.25	1671
2007	0.25	0.19	0.21	0.02	0.02	0.41	0.32	0.43	0.14	1452
2008	0.23	0.22	0.20	0.02	0.02	0.41	0.28	0.40	0.16	1471
2009	0.21	0.23	0.17	0.02	0.02	0.38	0.26	0.37	0.14	1556
Mittel	0.28	0.17	0.15	0.02	0.02	0.43	0.38	0.43	0.32	1497
±	0.07	0.04	0.03	0.00	0.00	0.06	0.12	0.09	0.11	220
Output										
1992	0.23	0.21	0.17	0.01	1.01	0.14	1.14	0.00	0.18	815
1993	0.27	0.30	0.18	0.01	1.02	0.06	1.21	0.00	0.21	894
1994	0.20	0.25	0.13	0.01	1.03	0.01	1.31	0.00	0.21	904
1995	0.27	0.33	0.18	0.01	1.45	0.04	1.73	0.01	0.18	1279
1996	0.14	0.20	0.11	0.01	0.77	0.02	0.90	0.01	0.10	696
1997	0.15	0.26	0.13	0.01	0.94	0.02	1.06	0.01	0.15	860
1998	0.16	0.25	0.14	0.01	0.99	0.02	1.10	0.01	0.18	926
1999	0.16	0.25	0.15	0.01	0.89	0.08	0.94	0.00	0.13	879
2000	0.25	0.36	0.20	0.01	1.14	0.17	1.18	0.01	0.21	1196
2001	0.19	0.27	0.13	0.01	0.78	0.10	0.88	0.00	0.15	886
2002	0.29	0.37	0.18	0.01	1.25	0.21	1.30	0.01	0.28	1529
2003	0.09	0.14	0.10	0.01	0.41	0.01	0.50	0.01	0.13	605
2004	0.11	0.18	0.13	0.01	0.49	0.04	0.56	0.01	0.20	710
2005	0.18	0.29	0.16	0.01	0.63	0.02	0.73	0.00	0.15	924
2006	0.19	0.37	0.17	0.01	0.73	0.01	0.91	0.00	0.13	1121
2007	0.12	0.27	0.17	0.01	0.44	0.01	0.70	0.02	0.12	902
2008	0.14	0.28	0.16	0.01	0.42	0.01	0.71	0.03	0.10	921
2009	0.15	0.33	0.16	0.01	0.41	0.01	0.75	0.03	0.12	1006
Mittel	0.18	0.27	0.15	0.01	0.82	0.06	0.98	0.01	0.16	947
±	0.06	0.06	0.03	0.00	0.31	0.06	0.31	0.01	0.05	220
Bilanz										
1992	0.11	-0.10	-0.02	0.01	-0.99	0.39	-0.53	0.68	0.21	
1993	-0.02	-0.17	-0.04	0.01	-1.00	0.37	-0.69	0.46	0.28	
1994	0.10	-0.11	0.02	0.01	-1.01	0.49	-0.76	0.55	0.24	
1995	0.06	-0.17	-0.02	0.01	-1.43	0.51	-1.11	0.52	0.25	
1996	0.09	-0.10	-0.01	0.01	-0.75	0.36	-0.49	0.36	0.24	
1997	0.12	-0.12	0.01	0.01	-0.92	0.41	-0.65	0.39	0.18	
1998	0.25	-0.12	0.00	0.01	-0.97	0.40	-0.67	0.41	0.11	
1999	0.11	-0.10	0.00	0.01	-0.87	0.31	-0.64	0.28	0.12	
2000	0.22	-0.19	-0.03	0.01	-1.12	0.32	-0.77	0.45	0.07	
2001	0.10	-0.06	0.01	0.01	-0.76	0.24	-0.60	0.34	0.10	
2002	-0.04	-0.20	-0.03	0.01	-1.23	0.25	-0.92	0.46	0.16	
2003	0.14	0.00	0.01	0.01	-0.39	0.31	-0.24	0.37	0.15	
2004	0.10	-0.02	0.01	0.01	-0.47	0.31	-0.32	0.33	0.22	
2005	0.13	-0.09	-0.01	0.01	-0.61	0.43	-0.43	0.39	0.18	
2006	0.07	-0.12	-0.02	0.01	-0.71	0.45	-0.61	0.44	0.12	
2007	0.13	-0.07	0.04	0.01	-0.42	0.40	-0.38	0.41	0.02	
2008	0.09	-0.05	0.05	0.01	-0.40	0.40	-0.43	0.37	0.06	
2009	0.07	-0.10	0.01	0.01	-0.39	0.37	-0.49	0.34	0.01	
Mittel	0.10	-0.11	0.00	0.01	-0.80	0.37	-0.60	0.42	0.15	
±	0.07	0.05	0.02	0.00	0.31	0.07	0.21	0.09	0.08	

Tab. 8: Stoffbilanzen für den (regenerierenden) Fichtenbestand F1. Input: Gesamtdepositionsrate (ULRICH 1988); Output: Jahresmediane der [] * (H₂O (Input) – 650 mm bzw. -450 mm ab 1997 (BEUDERT und BREIT 2007). BC = $\sum(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+)$

Input	BC	Na	Cl	Mn	Al	NO ₃	SO ₄	NH ₄	H ⁺	H2O mm
	keq/ha									
1992	0.41	0.13	0.18	0.02	0.02	0.76	0.93	0.95	0.43	1365
1993	0.31	0.17	0.26	0.02	0.02	0.74	0.90	0.92	0.54	1444
1994	0.30	0.14	0.21	0.02	0.02	0.59	0.69	0.62	0.66	1454
1995	0.37	0.18	0.20	0.02	0.02	0.72	0.79	0.79	0.64	1829
1996	0.27	0.10	0.23	0.02	0.02	0.69	0.78	0.66	0.54	1246
1997	0.30	0.15	0.22	0.02	0.02	0.56	0.60	0.54	0.49	1410
1998	0.41	0.13	0.23	0.02	0.02	0.50	0.49	0.47	0.39	1476
1999	0.28	0.15	0.18	0.02	0.02	0.42	0.43	0.41	0.29	1429
2000	0.47	0.17	0.16	0.02	0.02	0.39	0.30	0.29	0.25	1746
2001	0.27	0.20	0.15	0.02	0.02	0.48	0.41	0.45	0.28	1436
2002	0.27	0.16	0.13	0.02	0.02	0.35	0.28	0.36	0.26	2078
2003	0.21	0.13	0.14	0.02	0.02	0.46	0.37	0.46	0.44	1155
2004	0.21	0.16	0.09	0.02	0.02	0.30	0.24	0.35	0.26	1260
2005	0.29	0.17	0.13	0.02	0.02	0.36	0.24	0.34	0.43	1474
2006	0.25	0.24	0.12	0.02	0.02	0.48	0.32	0.00	0.34	1671
2007	0.24	0.19	0.13	0.02	0.02	0.45	0.29	0.43	0.24	1452
2008	0.23	0.22	0.21	0.02	0.02	0.42	0.33	0.45	0.15	1471
2009	0.22	0.23	0.21	0.02	0.02	0.40	0.27	0.37	0.16	1556
Mittel	0.30	0.17	0.18	0.02	0.02	0.50	0.48	0.49	0.38	1497
±	0.07	0.04	0.05	0.00	0.00	0.14	0.24	0.23	0.16	220
Output										
1992	0.71	0.21	0.23	0.05	1.18	0.70	1.37	0.02	0.18	715
1993	0.75	0.30	0.29	0.08	1.52	0.67	1.66	0.02	0.28	794
1994	0.76	0.25	0.21	0.07	1.39	0.31	2.10	0.02	0.20	804
1995	0.88	0.33	0.27	0.08	1.79	0.32	2.69	0.01	0.18	1179
1996	0.40	0.20	0.12	0.04	1.03	0.16	1.34	0.00	0.12	596
1997	1.14	0.26	0.66	0.12	3.58	3.50	1.63	0.01	0.28	1010
1998	2.46	0.25	0.70	0.35	14.33	15.25	1.23	0.01	0.50	1076
1999	2.07	0.25	0.28	0.28	10.46	10.55	1.04	0.01	0.47	1029
2000	1.68	0.36	0.24	0.30	7.90	7.92	1.72	0.01	0.59	1346
2001	0.79	0.27	0.12	0.11	2.66	1.45	2.41	0.01	0.28	1036
2002	0.98	0.37	0.16	0.15	3.06	0.67	3.88	0.01	0.46	1678
2003	0.46	0.14	0.09	0.06	1.46	0.46	1.76	0.51	0.25	755
2004	0.54	0.18	0.14	0.06	1.57	0.29	1.97	0.01	0.30	860
2005	0.85	0.29	0.15	0.08	2.21	1.15	2.25	0.01	0.28	1074
2006	1.12	0.37	0.13	0.10	2.41	1.84	2.23	0.00	0.28	1271
2007	0.81	0.27	0.13	0.07	1.53	0.70	1.99	0.03	0.23	1052
2008	0.73	0.28	0.13	0.06	1.24	0.17	2.15	0.03	0.18	1071
2009	0.71	0.33	0.13	0.05	1.29	0.05	2.22	0.03	0.19	1156
Mittel	0.99	0.27	0.23	0.12	3.37	2.56	1.98	0.04	0.29	1028
±	0.55	0.06	0.17	0.09	3.70	4.27	0.65	0.12	0.13	257
Bilanz										
1992	-0.3	-0.1	-0.1	0.0	-1.2	0.1	-0.4	0.9	0.3	
1993	-0.4	-0.1	0.0	-0.1	-1.5	0.1	-0.8	0.9	0.3	
1994	-0.5	-0.1	0.0	0.0	-1.4	0.3	-1.4	0.6	0.5	
1995	-0.5	-0.2	-0.1	-0.1	-1.8	0.4	-1.9	0.8	0.5	
1996	-0.1	-0.1	0.1	0.0	-1.0	0.5	-0.6	0.7	0.4	
1997	-0.8	-0.1	-0.4	-0.1	-3.6	-2.9	-1.0	0.5	0.2	
1998	-2.1	-0.1	-0.5	-0.3	-14.3	-14.7	-0.7	0.5	-0.1	
1999	-1.8	-0.1	-0.1	-0.3	-10.4	-10.1	-0.6	0.4	-0.2	
2000	-1.2	-0.2	-0.1	-0.3	-7.9	-7.5	-1.4	0.3	-0.3	
2001	-0.5	-0.1	0.0	-0.1	-2.6	-1.0	-2.0	0.4	0.0	
2002	-0.7	-0.2	0.0	-0.1	-3.0	-0.3	-3.6	0.3	-0.2	
2003	-0.3	0.0	0.1	0.0	-1.4	0.0	-1.4	0.0	0.2	
2004	-0.3	0.0	0.0	0.0	-1.5	0.0	-1.7	0.3	0.0	
2005	-0.6	-0.1	0.0	-0.1	-2.2	-0.8	-2.0	0.3	0.1	
2006	-0.9	-0.1	0.0	-0.1	-2.4	-1.4	-1.9	0.0	0.1	
2007	-0.6	-0.1	0.0	-0.1	-1.5	-0.2	-1.7	0.4	0.0	
2008	-0.5	-0.1	0.1	0.0	-1.2	0.3	-1.8	0.4	0.0	
2009	-0.5	-0.1	0.1	0.0	-1.3	0.4	-2.0	0.3	0.0	
Mittel	-0.7	-0.1	-0.1	-0.1	-3.3	-2.1	-1.5	0.4	0.1	
±	0.5	0.0	0.2	0.1	3.7	4.3	0.8	0.3	0.2	

Tab. 9: Ermittlung der Gesamtsäurebelastung (keq/ha) des Bodens für den Buchenbestand B1 nach VAN BREEMEN et al. (1983), berechnet aus Tab. 7 mit $n = 3$ für Al^{n+} und $Al_{in} = 0.02$ keq/ha (BEUDERT et al. 1997)

	$H_{in}-$ H_{out}	$-S_{in}$ $+S_{out}$	NH_{4in} $-H_{4out}$	$-NO_{3in}$ $+NO_{3out}$	H- Belastung	$-BC_{in}$ $+BC_{out}$	$-Al_{in}$ $+Al_{out}$	H- Verbrauch	Säure- bilanz
1992	0.21	0.5	0.7	-0.4	1.0	-0.01	1.0	1.0	0.1
1993	0.28	0.7	0.5	-0.4	1.1	0.19	1.0	1.2	-0.1
1994	0.24	0.8	0.5	-0.5	1.1	0.01	1.0	1.0	0.0
1995	0.25	1.1	0.5	-0.5	1.4	0.12	1.4	1.5	-0.2
1996	0.24	0.5	0.4	-0.4	0.7	0.01	0.8	0.8	0.0
1997	0.18	0.7	0.4	-0.4	0.8	0.00	0.9	0.9	-0.1
1998	0.11	0.7	0.4	-0.4	0.8	-0.13	1.0	0.8	-0.1
1999	0.12	0.6	0.3	-0.3	0.7	-0.01	0.9	0.9	-0.1
2000	0.07	0.8	0.5	-0.3	1.0	-0.04	1.1	1.1	-0.1
2001	0.10	0.6	0.3	-0.2	0.8	-0.04	0.8	0.7	0.1
2002	0.16	0.9	0.5	-0.2	1.3	0.24	1.2	1.5	-0.2
2003	0.15	0.2	0.4	-0.3	0.5	-0.13	0.4	0.3	0.2
2004	0.22	0.3	0.3	-0.3	0.6	-0.08	0.5	0.4	0.2
2005	0.18	0.4	0.4	-0.4	0.6	-0.04	0.6	0.6	0.0
2006	0.12	0.6	0.4	-0.4	0.3	0.05	0.7	0.8	0.0
2007	0.02	0.4	0.4	-0.4	0.4	-0.06	0.4	0.4	0.1
2008	0.06	0.4	0.4	-0.4	0.5	-0.03	0.4	0.4	0.1
2009	0.01	0.5	0.3	-0.4	0.5	0.04	0.4	0.4	0.1

Tab. 10: Ermittlung der Gesamtsäurebelastung (keq/ha) des Bodens für den Fichtenbestand F1 nach VAN BREEMEN et al. (1983), berechnet aus Tab. 7 mit $n = 3$ für Al^{n+} und $Al_{in} = 0.02$ keq/ha (BEUDERT et al. 1997)

	$H_{in}-$ H_{out}	$-S_{in}$ $+S_{out}$	NH_{4in} $-H_{4out}$	$-NO_{3in}$ $+NO_{3out}$	H- Belastung	$-BC_{in}$ $+BC_{out}$	$-Al_{in}$ $+Al_{out}$	H- Verbrauch	Säure- bilanz
1992	0.3	0.4	0.9	-0.1	1.6	0.4	1.2	1.6	0.0
1993	0.3	0.8	0.9	-0.1	1.9	0.6	1.5	2.1	-0.3
1994	0.5	1.4	0.6	-0.3	2.2	0.6	1.4	2.0	0.2
1995	0.5	1.9	0.8	-0.4	2.7	0.7	1.8	2.5	0.2
1996	0.4	0.6	0.7	-0.5	1.1	0.2	1.0	1.3	-0.1
1997	0.2	1.0	0.5	2.9	4.7	1.0	3.6	4.6	0.1
1998	-0.1	0.7	0.5	14.7	15.8	2.2	14.3	16.8	-1.0
1999	-0.2	0.6	0.4	10.1	11.0	1.9	10.4	12.6	-1.6
2000	-0.3	1.4	0.3	7.5	8.9	1.4	7.9	9.6	-0.7
2001	0.0	2.0	0.4	1.0	3.4	0.6	2.6	3.3	0.1
2002	-0.2	3.6	0.3	0.3	4.0	0.9	3.0	4.1	0.0
2003	0.2	1.4	0.0	0.0	1.5	0.3	1.4	1.7	-0.2
2004	0.0	1.7	0.3	0.0	2.0	0.4	1.5	1.9	0.1
2005	0.1	2.0	0.3	0.8	3.3	0.7	2.2	2.9	0.4
2006	0.1	1.9	0.0	1.4	3.3	1.0	2.4	3.5	-0.1
2007	0.0	1.7	0.4	0.2	2.4	0.6	1.5	2.2	0.2
2008	0.0	1.8	0.4	-0.3	1.9	0.6	1.2	1.8	0.1
2009	0.0	2.0	0.3	-0.4	1.9	0.6	1.3	1.9	0.0

Tab. 11: Mediane der Stoffkonzentrationen im Grundwasser an der Messstelle 2213000

Trendfunktionen b nach SEN (/a) für den Zeitraum 1992 bis 2009.

Signifikanz (MANN - KENDALL): fett p < 0.001; unterstrichen p < 0.01; kursiv p < 0.05

	Na	K	Ca	Mg	NH4	Cl	NO3	SO4	ANC	Fe	Mn	Al	H+	SiO2	Abstich
	[$\mu\text{eq/l}$]									[$\mu\text{mol/l}$]					cm
1992	87	8	110	41	5	23	44	79	100	0.3	0.2	1	1	137	476
1993	70	8	114	36	3	23	40	77	89	0.3	0.2	1	1	135	492
1994	71	8	97	41	2	21	37	85	74	0.1	0.2	2	1	132	504
1995	63	8	84	35	1	22	26	94	48	0.1	0.2	2	2	125	447
1996	72	8	89	38	1	23	29	92	64	0.1	0.1	2	1	146	518
1997	73	9	96	40	0	21	32	90	73	0.1	0.1	2	1	148	482
1998	72	9	89	38	0	21	24	94	68	0.1	0.1	2	1	157	505
1999	79	9	105	45	0	25	63	82	68	0.1	0.2	4	2	154	452
2000	88	10	104	45	1	27	97	79	44	0.2	0.3	5	2	152	462
2001	97	11	157	66	0	27	200	64	40	0.2	0.3	4	2	165	452
2002	88	11	189	77	1	23	310	64	-31	0.1	0.5	10	4	143	397
2003	98	12	191	77	0	21	278	49	29	0.1	0.4	4	2	164	480
2004	77	11	160	63	0	19	190	52	51	0.1	0.3	2	1	153	479
2005	77	11	146	57	1	17	190	45	37	0.1	0.3	3	1	144	467
2006	68	10	118	49	0	18	162	56	8	0.1	0.4	5	2	134	468
2007	68	10	104	40	3	19	87	59	57	0.6	0.2	1	1	154	489
2008	71	10	92	37	3	21	62	62	65	0.6	0.2	1	0	152	475
2009	56	9	73	28	3	17	46	73	30	0.6	0.3	1	1	122	395
b (/a)	-0.4	<i>0.1</i>	-0.3	0.1	-0.01	<i>-0.3</i>	2.8	<u>-2.6</u>	<u>-3.5</u>	0.00	<u>0.01</u>	0.01	-0.02	-0.01	-2.7

Tab. 12: Abflussgewichtete Jahresmittelwerte der Stoffkonzentrationen im Forellenbach.

Trendfunktionen b nach SEN (/a) für den Zeitraum 1992 bis 2009.

Signifikanz (MANN - KENDALL): fett p < 0.001; unterstrichen p < 0.01; kursiv p < 0.05

	Na	K	Ca	Mg	NH4	Cl	NO3	SO4	ANC	Fe	Mn	Al	SiO2	DOC	pH
	[$\mu\text{eq/l}$]									[$\mu\text{mol/l}$]					
1992	88	13	142	44	3	26	53	85	123	0.5	0.2	7	141		5.7
1993	92	12	163	43	6	26	51	84	150	0.7	0.2	5	143		5.2
1994	86	13	128	46	11	23	40	87	123	0.8	0.2	6	147		5.5
1995	78	12	119	42	10	25	41	92	94	1.0	0.1	7	154		6.1
1996	91	14	133	48	10	25	46	85	129	0.9	0.1	6	198		6.1
1997	95	14	131	47	4	23	40	79	146	0.8	0.1	7	200		6.1
1998	101	14	135	49	3	23	46	78	152	0.9	0.1	5	224		6.3
1999	91	13	126	46	2	24	71	78	104	0.8	0.1	6	198		6.3
2000	87	16	137	49	2	24	95	72	97	1.0	0.3	7	187		5.9
2001	96	16	147	53	1	26	98	67	122	1.2	0.2	8	207	498	6.0
2002	84	16	144	51	1	20	115	64	96	0.9	0.2	6	191	438	5.9
2003	98	17	147	52	1	22	115	62	115	1.0	0.1	6	207	357	6.2
2004	103	18	160	57	2	25	119	64	130	0.7	0.1	4	209	412	6.4
2005	99	18	150	53	2	20	112	61	127	0.9	0.1	5	194	551	6.4
2006	84	19	136	48	1	20	103	63	101	1.2	0.2	8	166	440	5.9
2007	107	22	153	54	3	26	111	63	136	0.9	0.1	5	212	457	6.6
2008	91	23	138	49	3	22	104	59	115	0.8	0.1	6	179	495	6.2
2009	105	18	147	50	3	22	88	57	152	0.9	0.1	6	194	534	6.4
b (/a)	0.8	0.6	1.1	<u>0.6</u>	-0.2	-0.2	<u>4.6</u>	-2.0	0.2	0.01	0.00	0.0	1.9	-	0.04