

Aus dem Institut für Pflanzenernährung
der Justus-Liebig-Universität Gießen

Einfluss von organischer Substanz und von Tonmineralen auf die Struktur natriumreicher Böden

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. agr.)

im Fachbereich Agrarwissenschaften, Ökötrophologie und
Umweltmanagement der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Katja Michaelis

aus Blagowestschensk

Gießen, 2024

Mit Genehmigung des Fachbereichs Agrarwissenschaften,
Ökotröphologie und Umweltmanagement der
Justus-Liebig-Universität Gießen

Prüfungskommission:

1. Gutachter(in): Prof. Dr. Sven Schubert

2. Gutachter(in): Prof. Dr. Jan Siemens

Prüfer(in): Prof. Dr. Sylvia Schnell

Prüfer(in): Prof. Dr. Lutz Breuer

Vorsitzende(r): Prof. Dr. Joachim Aurbacher

Tag der Disputation: 11.06.2025

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	IX
1. EINLEITUNG	1
1.1 Beeinträchtigung der Bodenstruktur natriumreicher-saliner Böden durch die Prozesse Slaking, Dispergierung und Quellung.....	2
1.2 Bildung und Einfluss von organo-mineralischen Verbindungen auf die Bodenstruktur.....	5
1.3 Ziel der vorliegenden Arbeit	8
DEFINITIONEN	12
2. MATERIAL UND METHODEN.....	16
2.1 Aufbereitung der Versuchsböden	16
2.1.1 Charakterisierung der Versuchsböden.....	17
2.1.2 Vorbelegung des Versuchsboden „Kleinlindener Boden 2015“ mit Calcium 19	
2.1.3 Beziehung zwischen der Natrium-Applikation und dem Anteil an austauschbarem Natrium	20
2.2 Gewinnung und Aufbereitung der Tonfraktion	20
2.2.1 Tongewinnung durch Sedimentation.....	21
2.2.2 Qualitative und quantitative Tonmineralzusammensetzung.....	22
2.3 Perkolations- und Inkubationsversuche mit organischen Anionen	25

2.3.1	Aufbau und Durchführung der Perkolationsversuche.....	25
2.3.2	Inkubationsversuche mit organischen Anionen	30
2.4	Perkolations- und Inkubationsversuche mit Tonmineralen	31
2.4.1	Aufbau und Durchführung des Perkolationsversuchs	31
2.4.2	Berechnung der zu applizierenden Salz- und Tonmengen	35
2.5	Analysen in den Perkolaten	38
2.5.1	Bestimmung der Kationenkonzentrationen in den Perkolaten und Extrakten.....	38
2.5.2	Trübung der Perkolate	39
2.5.3	Messung der organischen Anionen mittels Hochleistungsflüssigkeits- chromatographie.....	40
2.5.4	Messung der Calciumaktivität	41
2.6	Analysen in den Bodenproben	42
2.6.1	Messung des pH-Werts in Wasser.....	42
2.6.2	Elektrische Leitfähigkeit im Bodensättigungsextrakt und 1:5-Extrakt..	43
2.6.3	Bestimmung der potenziellen Kationenaustauschkapazität nach MEHLICH (modifiziert)	44
2.7	Statistische Auswertung.....	46
3.	ERGEBNISSE	47
3.1	Perkolationsversuche mit den niedermolekularen organischen Anionen Acetat, Succinat und Citrat	47
3.1.1	Acetat – Volumen und Trübung der Perkolate	48
3.1.2	Succinat – Volumen und Trübung der Perkolate	51
3.1.3	Citrat – Volumen und Trübung der Perkolate	53
3.1.4	Kumuliertes Perkolatvolumen nach Acetat, Succinat und Citrat- Applikation.....	55

3.1.5	Gesamtfracht der ausgewaschenen Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ und K^+) im Perkolat.....	57
3.1.6	Gesamtfracht organischer Anionen im Perkolat	59
3.1.7	Calciumaktivität in den Perkolaten.....	61
3.2	Inkubationsversuch mit Acetat, Succinat und Citrat	62
3.2.1	Potenzielle Kationenaustauschkapazität nach MEHLICH	63
3.2.2	Elektrische Leitfähigkeit im Bodensättigungsextrakt vor und nach Beendigung des Perkolationsversuchs	65
3.3	Perkolations- und Inkubationsversuche mit Humat und Succinat	66
3.3.1	Succinat – Volumen und Trübung des Perkolats	67
3.3.2	Humat – Volumen und Trübung der Perkolate	69
3.3.3	Kumuliertes Perkolatvolumen nach Humat- und Succinat-Applikation	71
3.3.4	Gesamtmenge der ausgewaschenen Kationen	72
3.3.5	Gesamtfracht der organischen Anionen Succinat und Humat im Perkolat	74
3.3.6	Calciumaktivität in den Perkolaten.....	75
3.3.7	Inkubationsversuch mit den Anionen Succinat und Humat.....	76
3.3.7.1	Potenzielle Kationenaustauschkapazität nach Mehlich (modifiziert)	77
3.3.7.2	Elektrische Leitfähigkeit im Bodensättigungsextrakt und pH-Wert im Boden	79
3.4	Perkolations- und Inkubationsversuche mit Tonmineralen	81
3.4.1	Volumen und Trübung der Perkolate bei unterschiedlichem Tongehalt	81
3.4.2	Kumuliertes Perkolatvolumen	84
3.4.3	Menge der ausgewaschenen Kationen	86
3.4.4	Potenzielle Kationenaustauschkapazität nach Mehlich	88
3.4.5	Elektrische Leitfähigkeit im 1:5-Extrakt und pH-Wert.....	90

3.5	Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit auf das Perkolatvolumen des ersten Perkolationsdurchgangs.....	92
4.	DISKUSSION	94
4.1	Einfluss der Konzentration organischer Anionen auf die Bodenstruktur eines salinen, natriumreichen Unterbodens	95
4.1.1	Acetat.....	95
4.1.2	Succinat.....	99
4.1.3	Citrat	102
4.2	Einfluss der Konzentration organischer Anionen auf die Bodenstabilität eines salinen, natriumreichen Unterbodens	103
4.2.1	Acetat.....	103
4.2.2	Succinat.....	104
4.2.3	Citrat	105
4.3	Einfluss der Anzahl an Carboxylgruppen eines organischen Anions auf die Bildung von stabilisierenden organo-mineralischen Verbindungen	108
4.4	Einfluss der Anzahl an Carboxylgruppen eines organischen Anions auf die Bodenstabilität eines salinen Natriumbodens.....	109
4.5	Einfluss des Molekulargewichts von Dicarbonsäuren auf die Bodenstruktur unter salinen, natriumreichen Bedingungen	112
4.6	Einfluss des Molekulargewichts von Dicarbonsäuren auf die Bodenstabilität unter salinen, natriumreichen Bedingungen.....	113
4.7	Einfluss des Tongehalts auf das Perkolationsverhalten eines salinen, natriumreichen Unterbodens.....	117
4.8	Schlussfolgerung.....	122

ZUSAMMENFASSUNG XIV

SUMMARY XVIII

LITERATURVERZEICHNIS XXI

DANKSAGUNGEN XXXIX

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG XL

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Einheit	Erläuterung
α (alpha)		Statistischer Fehler
Abb.		Abbildung
aK		Austauschbar gebundene Kationen
Al / Al ³⁺		Aluminium/ Aluminiumion
BGR		Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
Ca / Ca ²⁺		Calcium / Calciumion
CCC		Critical Coagulation Concentration, dt. <i>kritische Koagulationskonzentration</i>
DG		(Perkolations-)Durchgang
EC	(dS m ⁻¹)	Electrical Conductivity, dt. <i>elektrische Leitfähigkeit</i>
ECP		Exchangeable Calcium Percentage, dt. <i>Anteil an austauschbarem Calcium</i>
EMP		Exchangeable Magnesium Percentage; dt. <i>Anteil an austauschbarem Magnesium</i>

ESP		Exchangeable Sodium Percentage, dt. dt. <i>Anteil an austauschbarem Natrium</i>
EPP		Exchangeable Potassium Percentage, dt. <i>Anteil an austauschbarem Kalium</i>
η (eta)	(Pa s)	Viskosität
F-AAS		Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie
Fe / Fe ³⁺		Eisen/ Eisenion
g	(m s ⁻²)	Gravitationsbeschleunigung ($g \approx 9,81 \text{ m s}^{-2}$)
h	(m)	Höhe
ha		Hektar, Fläche von 10.000 m ²
HPLC		High Performance Liquid Chromatography, dt. <i>Hochleistungsflüssigkeitschromatographie</i>
ISE		Ionenselektive Elektrode
K / K ⁺		Kalium / Kaliumion
KAK _{pot}	(mmol 100 g ⁻¹ Boden, cmol _c kg ⁻¹)	Potenzielle Kationenaustauschkapazität

KL2015 / KL2018		Kleinlindener Boden 2015/2018
λ (lambda)	(nm)	Wellenlänge
IK		Lösliche Kationen
LMWOA		Low Molecular Weight Organic Anion, dt. <i>niedermolekulare organische Anionen</i>
M / mM		Molare / millimolare Konzentration
MG	(g mol ⁻¹)	Molekulargewicht
Mg / Mg ²⁺		Magnesium / Magnesiumion
Na / Na ⁺		Natrium / Natriumion
n		Anzahl der biologischen Wiederholungen
nm		Nanometer
P		Irrtumswahrscheinlichkeit
pH-Wert		Potential des Wasserstoffs
pH _{PZC}		Point of Zero Charge, dt. <i>Ladungsnullpunkt</i>
pK _s		Negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante <i>K_s</i>

r	(μm)	Teilchengröße (Tonfraktion)
R ²		Bestimmtheitsmaß
r _{av}		Average Radius, deutsch: <i>Durchschnittsradius</i>
RHC		Relative Hydraulic Conductivity, dt. <i>hydraulische Leitfähigkeit</i>
ρ (rho)	(g cm^{-3})	Dichte
SAR		Sodium Adsorption Ratio, dt. <i>Natriumadsorptionsverhältnis</i>
Si / Si ⁴⁺		Silicium/ Silicium-Ion
t	(s)	(Entnahme-)Zeit
Tab.		Tabelle
v	(m s^{-1})	Sinkgeschwindigkeit
WK _{max}	(mL)	Maximale Wasserkapazität
XRD		Röntgenbeugungsanalyse

1. Einleitung

Salinität und Sodizität sind weitverbreitete Phänomene, die die landwirtschaftliche Nutzung von Böden vor große Herausforderungen stellen. Es sind 1100 Millionen ha Land von Bodensalinität und -sodizität betroffen, wobei 60 % als salin (englisch: *saline*), 26 % als natriumreich (englisch: *sodic*) und 14 % als natriumreich-salin (englisch: *saline-sodic*) klassifiziert werden (FAO, 2008; siehe 1.4 „Definitionen“). Der Großteil dieser Flächen befindet sich in semiariden bis ariden Regionen, mit 340 Millionen ha in Australasien und 120,1 Millionen ha in Nord- und Zentralasien (SPARKS, 2022). In humiden Gebieten treten diese Phänomene hauptsächlich punktuell oder in Küstennähe auf (SCOTT et al. 2014).

Die Ursachen für Salinität und Sodizität sind vielfältig und umfassen unter anderem die Anreicherung löslicher Salze wie Na_2SO_4 , CaCl_2 , CaCO_3 , MgCl_2 , MgSO_4 und NaCl . Diese Salze gelangen durch verschiedene Einflüsse in den Boden, darunter atmosphärische Deposition, Bewässerungswasser, Veränderungen des Grundwasserspiegels sowie natürliche Quellen wie salzhaltige Primärminerale und Gesteine (QADIR und SCHUBERT, 2002; CORWIN, 2003; SCANLON et al., 2020; SPARKS, 2022). Zudem spielt die Evapotranspiration eine entscheidende Rolle, insbesondere in semiariden und ariden Gebieten, wo die Verdunstung die Niederschlagsmenge übertrifft und zu einer Akkumulation von Salzen an der Bodenoberfläche führt. Unsachgemäße landwirtschaftliche Praktiken, wie beispielsweise Überdüngung, Beregnung oder die Zugabe organischer Hilfsstoffe, können ebenfalls zur sekundären Bodensalinität und -sodizität beitragen (BUVANESHWARI et al., 2020).

Die Auswirkungen von Salinität und Sodizität auf den Boden sind erheblich und können zu Beeinträchtigungen des Pflanzenwachstums sowie zu Veränderungen der Bodenstruktur führen (PICCOLO et al., 1997; RENGASAMY und SUMNER, 1998). Die Bodenstruktur ist dabei als Anordnung von Partikeln, Aggregaten und Poren definiert (BRONICK und LAL, 2005). Unter natriumreichen Bedingungen wird die Bodenstruktur durch drei Hauptprozesse maßgeblich beeinflusst: Slaking, Dispergierung und Quellung von Tonmineralen (Teilkapitel 1.1). Diese Prozesse führen zu einer Verringerung des Porenvolumens, insbesondere der Mittelporen (0,2 bis 10 μm) und Grobporen ($< 10 \mu\text{m}$) und damit zur Minderung der hydraulischen Leitfähigkeit (QUIRK und SCHOFIELD, 1955; SHAINBERG et al., 1992; PICCOLO et al., 1997).

1.1 Beeinträchtigung der Bodenstruktur natriumreicher-saliner Böden durch die Prozesse Slaking, Dispergierung und Quellung

Die Bodendegradation durch Salinität und Sodizität geht auf drei Prozesse zurück: Slaking, Dispergierung und Quellung. Slaking ist der Zerfall von größeren Bodenaggregaten (2 - 5 mm) zu kleineren, meist Mikroaggregaten ($< 0,25 \text{ mm}$) oder Primärteilchen (CASS und SUMNER, 1982). Vier mögliche Mechanismen können zu diesem Prozess führen (Abb. 1a):

1. Zerfall durch Expansion von eingeschlossener Luft, während einer schnellen Zufuhr von Wasser (PANABOKKE UND QUIRK, 1957)

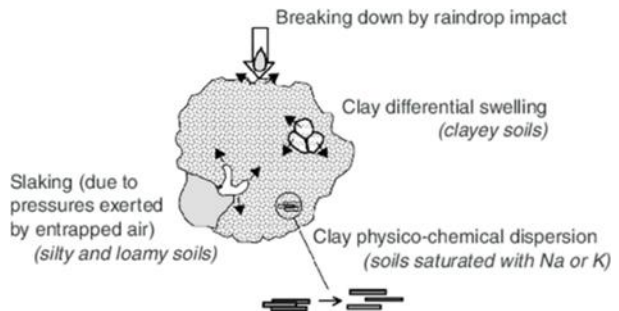


Abb. 1a: Mechanismen der Aggregat-Destabilisierung durch Wasser (CHENU und COSENTINO, 2011).

2. Zerkrümeln durch Differenzial-Quellung, infolge einer raschen Wasserzufuhr (KHEYRABI UND MONNIER, 1968)
3. Zerfall durch die Zufuhr von kinetischer Energie (MCINTYRE, 1958)
4. Physikalisch-chemische Dispersion durch osmotischen Stress, welcher durch Zufuhr von Wasser mit geringer Elektrolytkonzentration verursacht wird (EMERSON, 1967)

Der Zerfall in kleinere Aggregate kann Verschlämmung, Verdichtung und Erosion von Böden mit sich bringen (SINGER et al., 1992).

Ein ähnlicher Prozess, der zur Bodendegradation führt, nämlich die Dispergierung, betrifft die Tonminerale. Die Dispersion von Tonmineralen ist als das Vorliegen von Tonmineralen als Primärpartikel definiert (RENGASANY und SUMNER, 1998; BLUME et al., 2010). Der Prozess wird in mechanische und spontane Dispergierung unterteilt. Die mechanische Dispergierung wird durch mechanische Kräfte, u.a. kinetische Energie von Wassertropfen verursacht, wohingegen die spontane

Dispergierung von anionischen und kationischen Polymeren beeinflusst wird. Die Dispergierung von Tonmineralen wird insbesondere durch monovalente Kationen wie Kalium (K^+) und Natrium (Na^+) begünstigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ihr Verhältnis von Ionendurchmesser zu Ladungswertigkeit die Ausbildung größerer Hydrathüllen begünstigt, was wiederum zu einer Schwächung der elektrostatischen Bindungen zwischen den Tonmineralen führt. Im Gegensatz dazu fördern mehrwertige Kationen wie Calcium (Ca^{2+}) und Magnesium (Mg^{2+}) aufgrund ihrer höheren Ladung stärkere Bindungen zwischen den Tonmineralen (RENGASAMY und SUMNER, 1998; RENGASAMY, 2018). Die spontane Dispergierung ist oft die Folge einer vorangegangenen Quellung der Dreischichttonminerale.

Die Quellung von Tonmineralen beruht auf den Wechselwirkungen zwischen den festen Partikeln und dem sie umgebenden Wasser (SPOSITO, 2008; BLUME et al., 2010). Je größer die Hydrathülle und damit der Abstand zwischen den Teilchen, desto geringer sind die Anziehungskräfte. Die Quellfähigkeit sinkt in der Wertigkeitsreihe $Na^+ > Ca^{2+} > Al^{3+}$ (NAIDU und RENGASAMY, 1993).

Nebst den vorherrschenden Kationen haben auch pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit einen Einfluss auf die Dispergierungs- und Flockungsprozesse in Böden (SUAREZ et al., 1984; MARCHUK et al., 2013; ALI et al., 2019). Niedrige elektrische Leitfähigkeiten ($< 4 \text{ dS m}^{-1}$) unter Sodizitätsbedingungen führen zu Quellungs- und Dispergierungsprozessen und somit zu einer Reduktion der hydraulischen Leitfähigkeit.

1.2 Bildung und Einfluss von organo-mineralischen Verbindungen auf die Bodenstruktur

Der Einfluss von Natrium auf die Bodenstruktur wird neben dem Anteil an sorptiv gebundenem Natrium an den Sorptionsplätzen auch von weiteren Faktoren bestimmt. So ist bekannt, dass die Bodenart sich auf die Bodenstruktur und die Destabilisierung der Aggregate auswirkt. Mit steigendem Tongehalt steigt die Intensität des Quellens und Schrumpfens während Feucht- und Trockenphasen. Hierbei kann es zur spontanen Dispergierung der Tonminerale kommen, die in Minderung des Porenraums und folglich des Luft- und Wasserhaushalts resultiert (SUMNER, 1993; LEVY et al., 1999; MAMEDOV et al., 2002). Ein höherer Anteil an Dreischichttonmineralen verstärkt diese Prozesse, durch ihre Fähigkeit, Wasser in den Zwischenschichten aufnehmen zu können (EMERSON, 1977; HE et al., 2013). Jedoch kann sich Ton in Verbindung mit organischer Substanz durch die Ausbildung von Ton-Humus-Komplexen positiv auf die Aggregation und damit auf die Gefügestabilität auswirken.

Durch diese Interaktion mit mineralischen Oberflächen und die Ausbildung von organo-mineralischen Verbindungen kann organische Substanz gegen den mikrobiellen Abbau geschützt werden (LE BISSONNAIS et al., 2007; KÖGEL-KNABNER und KLEBER, 2011; WAGAI et al., 2020). Dies trägt nicht nur zur Erhöhung der Permeabilität bei, sondern verbessert auch die Fruchtbarkeit des Bodens (SPOSITO et al., 1999). Insbesondere Schichtsilikate ($< 2 \mu\text{m}$), Sesquioxide (Kristalle 5 - 100 nm), Eisenoxide (3 - 10 nm), Eisen- und Aluminiumoxide sowie die Seitenflächen von Tonmineralen können aufgrund ihrer größeren Sorptionsfläche

Verbindungen mit organischen Molekülen eingehen und somit die Gefügestabilität verbessern (KAISER und GUGGENBERGER, 2000; BRAMBLE et al., 2024).

Neuere wissenschaftliche Erkenntnisse zeigen, dass auch Schluffpartikel ($> 50 \mu\text{m}$) eine positive Korrelation zwischen Gehalt an Feinpartikeln und dem mineralisch-assoziierten organischen Kohlenstoff in Makroaggregaten aufweisen (CARTER et al., 2003; ZHAO et al., 2006; PRONK et al., 2011).

Die Bindung der organischen Substanz an die Mineralphase hängt neben der Mineralart und der Oberflächenladung auch vom pH-Wert und der Basensättigung ab (RASMUSSEN et al., 2018). Sie beruht auf vier möglichen Mechanismen (BLUME et al., 2010; KLEBER et al., 2015):

- a.) Bildung von innersphärischen Komplexen zwischen Carboxylgruppen der organischen Substanz und den protonierten Mineraloberflächen durch Ligandenaustausch
- b.) Ionenbindung zwischen den negativ geladenen Tonmineralen und organischen Kationen oder Metallkomplexen organischer Säuren über Kationenbrücken mit z.B. Ca^{2+}
- c.) Bindung über Wasserstoffbrücken oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen ungeladenen Flächen der organischen Substanz und der Oberfläche der Minerale
- d.) Komplexbildung von organischer Substanz mit Metallkationen

Die positive Korrelation zwischen organischer Substanz und der Bodenpermeabilität ist gut dokumentiert (CHENU et al., 2000; KLEBER et al., 2015). Die genauen Mechanismen sind jedoch aufgrund der Komplexität der organischen Substanz und ihrer zugehörigen funktionellen Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl- und

Carboxylgruppen, noch nicht vollständig erforscht (KÖGEL-KNABNER und KLEBER, 2011; KLEBER et al., 2015).

Die organische Substanz wird in drei Pools unterteilt: den labilen, intermediären und passiven Pool (BLUME et al., 2010). Der labile Pool umfasst leicht verfügbare Reste von organischen Materialien (Pflanzen oder Mikroorganismen) und kann innerhalb weniger Monate umgesetzt werden (JONES, 1998). Partiiell zersetzte Pflanzenreste, u.a. Polysaccharide, werden dem intermediären Pool zugeordnet. Dieser Pool wird zusätzlich durch die Aggregation mit mineralischen Partikeln vor dem mikrobiellen Abbau geschützt (KÖGEL-KNABNER und KLEBER, 2011; KLEBER et al., 2021). Liegen die organischen Substanzen in organo-mineralischen Verbindungen vor, werden sie dem passiven Pool zugeordnet, ebenso wie organische Anionen (TISDALL und OADES, 1982; KÖGEL-KNABNER, 2017).

Organische Anionen in Böden werden von Pflanzenwurzeln und Mikroorganismen abgeschieden und werden, abhängig von ihrem Molekulargewicht, in die beiden Fraktionen der hoch- und niedermolekularen organischen Anionen unterteilt (RYAN et al., 2001). Zu den vorherrschenden niedermolekularen Säuren gehören die Monocarbonsäuren Essigsäure und Milchsäure, die Dicarbonsäuren Oxalsäure und Äpfelsäure, und die Tricarbonsäure Citronensäure (BAZIRAMAKENGA et al., 1995). Die Abgabe von organischen Anionen erfüllt verschiedene Funktionen (DELHAIZE et al., 1993; IMAS et al., 1997; BLUME et al., 2010):

- a.) Mobilisierung und Aufnahme von kationischen Nährstoffen
- b.) Komplexierung von toxischen, kationischen Elementen wie Al, Fe und Mn, die unter sauren Bedingungen gut verfügbar sind

1.3 Ziel der vorliegenden Arbeit

In dieser vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit, der Tonminerale sowie der organischen Substanz als mögliche Meliorationsmaßnahme auf die Struktur von natriumreichen Böden mithilfe von Perkulationsversuchen untersucht. Hierbei wurde ein monokausaler Ansatz, bei dem jeweils ein Parameter variiert wurde, während die anderen konstant gehalten wurden, gewählt. Durch diesen Ansatz ist es möglich, die Wirkung aller Parameter auf die Veränderung der Bodenstruktur zu erfassen.

Die Prozesse der Quellung und Dispergierung in salinen Natriumböden lassen sich durch Perkulationsversuche darstellen. Die Quellung kann dabei durch die Veränderung des Perkolatvolumens quantifiziert werden. Durch einen erhöhten Anteil an sorptiv gebundenem Natrium kommt es zu Veränderungen der Bodenstruktur und infolgedessen nimmt das Perkolatvolumen ab. Der Prozess der Dispergierung und die Verlagerung des dispergierten Tons können durch die Trübung des Perkolats erfasst werden. Es ist jedoch zu beachten, dass dabei nur die Tonpartikel erfasst werden können, die tatsächlich ins Perkolat verlagert wurden, nicht jedoch die Primärpartikel, die in der Bodensäule verbleiben. Daher ist eine umfassende Quantifizierung aller dispergierten Tonteilchen nicht möglich.

Für die Perkulationsversuche wurde ein Unterboden einer Braunerde verwendet, der arm an Tonmineralen und organischer Substanz ist. Dieser Versuchsboden wurde mit Natrium belegt, um einen ESP-Wert entsprechend der Definition von Sodizität einzustellen. Durch die Zugabe von organischer Substanz in Form von organischen Anionen und von Tonmineralen wurden mithilfe der gemessenen

Parameter Perkolattrübung und Perkolatvolumen Veränderungen in der Bodenstruktur erfasst.

Um die Komplexität der organischen Substanz zu reduzieren, wurden niedermolekulare organische Anionen verwendet, die sich in ihren chemischen Eigenschaften und ihrer Struktur, insbesondere in der Anzahl der Carboxylgruppen, unterscheiden. So wurden die Salze der Monocarbonsäure Essigsäure (Acetat, MG = 60,05 g mol⁻¹, pK_s = 4,76), der Dicarbonsäure Bernsteinsäure (Succinat, MG = 118,09 g mol⁻¹, pK_{s,1} = 4,16, pK_{s,2} = 5,61) und der Tricarbonsäure Citronensäure (Citrat, MG = 189,10 g mol⁻¹, pK_{s,1} = 3,09, pK_{s,2} = 4,75, pK_{s,3} = 5,41) in verschiedenen Konzentrationen in den Perkolationsversuchen eingesetzt (Abb. 1b).

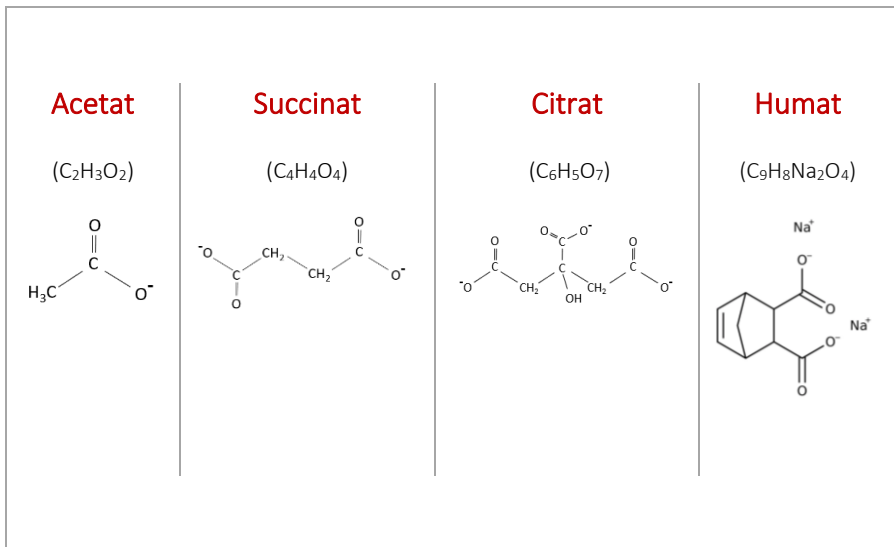


Abb. 1b: Strukturformeln der verwendeten organischen Anionen

Im Hinblick auf das Perkolatvolumen und auf Trübung der Perkolate wurden folgende Hypothesen aufgestellt:

Hypothese 1: *Die Zunahme der Konzentration organischer Anionen in der Bodenlösung führt zu einer linearen Abnahme der Trübung durch Verringerung der Dispergierungsprozesse.*

Hypothese 2: *Die Zunahme der Konzentration organischer Anionen in der Bodenlösung führt zu einer linearen Zunahme des Perkolatvolumens durch Verringerung der Quellungsprozesse.*

Zudem könnte das Anion der Tricarbonsäure Citronensäure aufgrund seiner höheren Anzahl an Carboxylgruppen und seiner verzweigten Struktur eine stärkere Bindung zu anderen negativ geladenen Oberflächen über kationische Brücken aufbauen und somit stabilere organo-mineralische Verbindungen bilden. Auf Grundlage dieser Annahme wurden folgende Hypothesen für einen natriumreichen Unterboden formuliert:

Hypothese 3: *Die Zunahme des Perkolatvolumens ist proportional zur Anzahl der Carboxylgruppen der organischen Anionen und folgt der Reihenfolge Citrat > Succinat > Acetat.*

Hypothese 4: *Die Abnahme der Perkolattrübung ist proportional zur Anzahl der Carboxylgruppen der organischen Anionen und folgt der Reihenfolge Citrat > Succinat > Acetat.*

Zudem wird der Einfluss des Molekulargewichts bei organischen Anionen mit gleicher Anzahl an Carboxylgruppen auf die Bildung von organo-mineralischen Verbindungen und damit das Perkolationsverhalten in einem natriumreichen

Unterboden untersucht. Hierfür wurden die beiden organischen Anionen Succinat und Humat ausgewählt. Folgende Hypothesen wurden formuliert:

Hypothese 5: *Die Zunahme des Perkolatvolumens ist proportional zum Molekulargewicht des organischen Anions und folgt der Reihenfolge Humat > Succinat.*

Hypothese 6: *Die Abnahme der Trübung des Perkolats ist proportional zum Molekulargewicht des organischen Anions und folgt der Reihenfolge Humat > Succinat.*

In weiteren Perkolationsversuchen wurde der Einfluss des Tongehalts auf das Perkulations- und Dispergierungsverhalten eines salinen Natriumbodens untersucht. Es wurde angenommen, dass:

Hypothese 7: *Die Abnahme des Perkolatvolumens in einem natriumreichen Unterboden ist proportional zum steigenden Tongehalt.*

Definitionen

1.4 Parameter der Bodensalinität und -sodizität

Der Einfluss von Kationen auf die Bodenstruktur kann durch verschiedene Parameter bewertet werden. Diese Parameter ermöglichen die Einschätzung der Intensität der Bodendegradation durch die Kationen der Elemente Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium. Im Fall von Natrium wurden zwei Parameter definiert: SAR (englisch: sodium adsorption ratio, deutsch: *Natriumadsorptionsverhältnis*) und ESP.

Der Parameter SAR wurde erstmals 1954 von REEVE et al. eingeführt und beschreibt das Verhältnis von Natrium zu den zweiwertigen Kationen im Bodensättigungsextrakt. Es basiert auf der Annahme, dass Calcium und Magnesium einen gleichwertigen, positiven Effekt auf die Bodenstruktur haben, indem sie Kationenbrücken zwischen den negativ geladenen Bodenpartikeln bilden. Die Annahme kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\text{SAR} = \frac{[\text{Na}^+]}{\sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{2}}}$$

Die Angabe der jeweiligen Kationenkonzentration erfolgt in der Einheit mmol L⁻¹. Der Nachteil dieses Parameters ist die Außerachtlassung des Kations Kalium. Kalium kann potenziell einen negativen Einfluss, welcher jedoch geringer als der des Natriums ist, auf die Stabilität und Struktur von Böden haben (SMITH et al., 2015; FARAHANI et al., 2019). Zudem konnte in landwirtschaftlicher Praxis und in zahlreichen Versuchen ein negativer, degradierender Effekt des Magnesiums auf den Zusammenhalt von Bodenpartikeln festgestellt werden. Dieser beruht auf dem kleineren Ionendurchmesser und folglich der größeren Hydrathülle des Magnesiums im Vergleich zum ebenfalls zweiwertigen Calcium (DONTSOVA und NORTON, 2002;

MARCHUK et al., 2012; MARCHUK et al., 2013; OSTER et al., 2016; QADIR et al., 2018) und führt zur Abnahme der Bindungsstärke und einem lockereren Zusammenhalt zwischen dem Kation und den negativ geladenen Sorptionsflächen (CHOROM und RENGASAMY, 1995; SMITH et al., 2015). So wurde vor wenigen Jahren die Einführung des Parameters CROSS beschlossen:

$$\mathbf{CROSS} = ([\mathbf{Na}^+] + \mathbf{0,56} [\mathbf{K}^+]) / \left(\frac{[\mathbf{Ca}^{2+}] + \mathbf{0,6} [\mathbf{Mg}^{2+}]}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Dieser Parameter berücksichtigt den Einfluss des Magnesiums auf die Bodenstruktur durch einen niedrigeren Koeffizienten von 0,6 und lässt zudem den Effekt von Kalium einfließen (RENGASAMY und MARCHUK, 2011).

Aufgrund des nachgewiesenen negativen Effekts von Magnesium wurde in dieser Arbeit SAR nicht verwendet. Stattdessen wurde ESP betrachtet, das den prozentualen Anteil an sorptiv gebundenem Natrium an der potenziellen Kationenaustauschkapazität, welche die Anzahl der potenziell verfügbaren Sorptionsplätze im Boden bei einem pH-Wert von 8,1 angibt, beschreibt (U.S SALINITY LABORATORY STAFF, 1954):

$$\mathbf{ESP} = \frac{[\mathbf{Na}^+]}{\mathbf{KAK}_{\text{pot}}} \times \mathbf{100}$$

Folglich fließen, über die potenzielle Kationenaustauschkapazität, neben Calcium, auch andere mehrwertige Kationen in die Gleichung ein, die im Gegensatz zum Natriumion einen stabilisierenden Einfluss auf die Bodenstruktur haben. Mittels des ESP kann die Sodizität eines Bodens und die damit verbundene Degradation eingeordnet werden. Per Definition liegt Bodensodizität vor, wenn der Anteil an austauschbarem Natrium an den Sorptionsplätzen des Bodens (ESP) größer als 15 %

ist und die elektrische Leitfähigkeit (EC) weniger als 4 dS m^{-1} beträgt. Ist die elektrische Leitfähigkeit größer als 4 dS m^{-1} , wird der Boden als „saline-sodic“ bezeichnet. Im Gegensatz dazu gelten Böden mit einem ESP von weniger als 15 % und einer EC von mehr als 4 dS m^{-1} als salin (U.S SALINITY LABORATORY STAFF, 1954,). In der australischen Klassifikation wird Bodensodizität bereits bei einem ESP von 6 % festgesetzt (NORTHCOTE AND SKENE, 1972).

Anhand des ESP-Werts kann die Wahrscheinlichkeit und Intensität der Bodendegradierung, die zu Bodenverdichtung führen kann, abgeleitet werden (QUIRK UND SCHOFIELD, 1955). Zusätzlich wurde eine Einteilung der Sodizität vorgenommen (NORTHCOTE AND SKENE, 1972):

- Niedrige Sodizität: $\text{ESP} < 6 \%$
- Mittlere Sodizität: $6 \% \leq \text{ESP} < 15 \%$
- Hohe Sodizität: $\text{ESP} \geq 15 \%$.

Neben dem austauschbar gebundenen Natrium spielen weitere Parameter eine Rolle bei der Degradation von Böden durch Sodizität. Dazu zählen die Bodenart, der Anteil und die Zusammensetzung der organischen Substanz, das Klima sowie die Zusammensetzung und der Gehalt an Tonmineralen (SHAINBERG et al., 1992; CHUCHMAN et al., 1993).

Analog zum ESP wurden auch für die Kationen Magnesium (Exchangeable Magnesium Percentage, EMP), Calcium (Exchangeable Calcium Percentage, ECP) und Kalium (Exchangeable Potassium Percentage, EPP) Parameter eingeführt:

$$\text{EMP} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{\text{KAK}_{\text{pot}}} \times 100$$

QADIR et al. (2018) konnten in Perkolationsversuchen eine reduzierte Infiltration sowie eine geringe hydraulische Leitfähigkeit feststellen, wenn der Magnesiumanteil an der potenziellen Kationenaustauschkapazität über 25 % lag.

2. Material und Methoden

Das Kapitel „Material und Methoden“ ist in sieben Teilkapitel eingeteilt, und stellt den Versuchsaufbau sowie die verwendete Analytik vor. Die ersten beiden Teilkapitel widmen sich der Aufbereitung der Versuchsböden und der Tonfraktion. Der Aufbau und die Durchführung der einzelnen Perkulations- und Inkubationsversuche mit den organischen Anionen Acetat, Succinat, Humat sowie Citrat werden im Teilkapitel 2.3 beschrieben. Darauf folgt eine Erläuterung der Perkulations- und Inkubationsversuche zum Tongehalt und zur Tonmineralzusammensetzung im Teilkapitel 2.4. Die Analyse der Perkolate, die aus den Versuchen gewonnen wurden, sowie die Versuchsböden werden im Teilkapitel 2.5 und 2.6 vorgestellt. Das Kapitel "Material und Methoden" schließt mit der statistischen Auswertung im letzten Teilkapitel ab.

2.1 Aufbereitung der Versuchsböden

Für alle Versuche wurde der nährstoffarme Unterboden einer Braunerde aus Linden, Gemeinde Gießen, gewählt. Dieser wird nachfolgend als Kleinlindener Boden 2015 (KL2015) bzw. 2018 (KL2018) bezeichnet. Für die experimentelle Verwendung in den Perkulations- und Inkubationsversuchen wurde der Boden zunächst luftgetrocknet und anschließend auf die Korngröße des Feinbodens (≤ 2 mm) gesiebt.

Im folgenden Kapitel 2.1 mit den beiden Unterpunkten 2.1.1. und 2.1.2 werden die Bodenparameter und die Vorbehandlungen des Versuchsbodens beschrieben.

2.1.1 Charakterisierung der Versuchsböden

Der, für die Versuche verwendete Boden stammt aus Linden (N50° 32' 32.28" E008° 39' 7.2") und wird nachfolgend als Kleinlindener Boden 2015 und 2018 (KL2015 bzw. KL2018) bezeichnet, je nachdem, ob er im Jahr 2015 oder 2018 entnommen wurde. Es handelt sich um einen nährstoffarmen Unterboden einer Braunerde, der luftgetrocknet und auf eine Korngröße von ≤ 2 mm gesiebt wurde. Dieser Boden ist sehr schluffhaltig (> 40 %) und daher als lehmiger Sand einzustufen. Darüber hinaus enthält er aufgrund der Entnahmetiefe nur geringe Mengen organischer Substanz. Weitere wichtige Bodenparameter sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Charakterisierung der beiden Versuchsböden KL2015 und KL2018

	KL2015	KL2018
Sand (%)	40,8	34,5
Schluff (%)	46,6	40,1
Ton (%)	12,6	25,4
Organische Substanz (%)	< 2	< 2
pH-Wert (0,01 M CaCl ₂)	5,9	5,5
KAK _{pot} (mmol 100 g ⁻¹ Boden)	9,7	11,3
EPP (%)	1,73 ± 0,04	1,96 ± 0,09
ESP (%)	0,28 ± 0,03	0,13 ± 0,00
ECP (%)	73,42 ± 0,24	71,80 ± 0,14
EMP (%)	25,53 ± 0,24	26,11 ± 0,05
WK _{max} (mL kg ⁻¹ Boden)	333	350

2.1.2 Vorbelegung des Versuchsboden „Kleinlindener Boden 2015“ mit Calcium

Der für die Inkubations- und Perkolationsversuche verwendete Boden „Kleinlindener Boden 2015“ (KL2015) wurde mit Calciumchlorid behandelt, um eine maximale Belegung der Sorptionsplätze mit Calcium zu erreichen und den Anteil an sorptiv gebundenem Magnesium zu reduzieren. Hierfür wurden 5 g CaCl_2 zu einem Kilogramm Boden (≤ 2 mm) hinzugefügt und in einem Kunststoffeimer homogenisiert. Anschließend erfolgte eine Inkubation des Bodens bei 60 % der maximalen Wasserkapazität über 72 Stunden bei Raumtemperatur. Diese Inkubationsdauer wurde in vorangegangenen Versuchen als ausreichend bestätigt.

Nach der Inkubation wurden die überschüssigen, nicht sorbierten Salze durch mehrmaliges Waschen mit entionisiertem Wasser und anschließendem Absetzen des Feinbodens entfernt. Hierzu wurde der Behälter bis zum Rand mit entionisiertem Wasser gefüllt und aufgeschlämmt. Nach einer 24-stündigen Sedimentation wurde der Überstand abgesaugt, und der Waschvorgang so lange wiederholt, bis der Boden chloridarm war. Die Chlorid-Freiheit des Bodens wurde bei einer Restkonzentration von $500 \text{ mg Cl}^- \text{ L}^{-1}$ Waschwasser festgesetzt und mittels Chlorid-Teststreifen (QUANTOFIX, Macherey-Nagel) überprüft.

Der Inkubationsvorgang mit Calciumchlorid wurde insgesamt dreimal wiederholt, um eine maximale Belegung von 90 - 95 % Calcium an der Kationenaustauschkapazität zu erreichen. Im Anschluss wurde das Material bei 40°C im Trockenschrank zunächst getrocknet, anschließend gemörsert und erneut auf eine Korngröße von ≤ 2 mm gesiebt.

2.1.3 Beziehung zwischen der Natrium-Applikation und dem Anteil an austauschbarem Natrium

In vorangegangenen Vorversuchen konnte ein linearer Zusammenhang zwischen dem applizierten Natrium in Form von Natriumchlorid (y in $\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$ Boden) und dem ESP (x in %) für den dreifach mit Calcium vorbelegten Versuchsboden KL2015 festgestellt werden:

$$y = 0,0096x + 0,0642 \text{ mit } R^2 = 0,9876$$

Diese Formel wurde zur Berechnung des Ziel-ESPs sowie der benötigten Natriummengen in den Perkolations- und Inkubationsversuchen verwendet.

2.2 Gewinnung und Aufbereitung der Tonfraktion

Der, für die Perkolations- und Inkubationsversuche benötigte, Ton wurde durch Sedimentation aus dem Kleinlindener Boden 2018 gewonnen. Der Tongehalt dieses Bodens betrug 18 % und stellte im Vergleich zum KL2015 mit 12 % eine signifikante Steigerung dar. KL2018 war damit besser geeignet, um die Tonfraktion effizienter zu gewinnen. Um mögliche Unterschiede zwischen den Tonfraktionen des KL2015 und KL2018 auszuschließen, wurde sowohl eine qualitative als auch eine quantitative Analyse der Tonminerale durchgeführt. Darauf wird genauer im Unterkapitel 2.2.2 eingegangen.

2.2.1 Tongewinnung durch Sedimentation

Die Sedimentation von Tonteilchen beruht auf dem Gesetz von *Stokes* (1845):

$$v = \frac{2 \times r^2 \times (\rho_F - \rho_W) \times g}{9 \times \eta}$$

Die Sinkgeschwindigkeit (v) ist von der Teilchengröße (r), der Dichtedifferenz zwischen den Teilchen (ρ_F) und dem Wasser (ρ_W) sowie der ihrerseits temperaturabhängigen Viskosität (η) und der Beschleunigung (g) abhängig (BLUME et al., 2010). Die Sinkgeschwindigkeit eines Partikels ist desto höher, je größer der Partikel ist.

Um den größeren, bei der Sedimentation störenden Groß- und Mittelsand zu entfernen, wurde der Versuchsboden KL2018 durch ein Mittelsandsieb ($< 200 \mu\text{m}$) nassgesiebt. Der verbleibende Boden wurde in einen Schlämmszylinder (4,5 L) gegeben und bis zur 4-Liter-Markierung mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. Dabei wurde auf ein günstiges Volumenverhältnis, welches 5 g Ton auf 1000 mL Wasser entspricht, geachtet (TRIBUTH und LAGALY, 1986). Der Boden wurde aufgeschlämmt und nach den berechneten Zeiten t wurde die Phase oberhalb der 10 cm bzw. 20 cm Tiefe entnommen. Zur anschließenden schnelleren Flockung der Tonteilchen wurde Calciumchlorid hinzugefügt und die überschüssigen Salze vor der Trocknung ausgewaschen.

Die Berechnung der Entnahmezeiten t der Tonfraktion erfolgt durch die Formel:

$$t = \frac{18 \times \eta_0}{(\rho_F - \rho_W) \times g} \times \frac{h}{d^2}$$

Die Entnahmezeit (t) hängt dabei von der Erdbeschleunigung (g), der Dichtedifferenz zwischen den Teilchen (ρ_F) und dem Wasser (ρ_w), der Viskosität des Wassers (η) sowie der Teilchengröße (r) sowie der Fallhöhe (h) ab.

Tabelle 2: Sedimentation der Tonfraktion im Schwerefeld, in Wasser

Temperatur (°C)	Sedimentationszeit (h : min)	
	$h = 0,1 \text{ m}$	$h = 0,2 \text{ m}$
18	8 : 08	16 : 16
19	7 : 56	15 : 52
20	7 : 45	15 : 29
21	7 : 33	15 : 06
22	7 : 23	14 : 46
23	7 : 12	14 : 24
24	7 : 02	14 : 04

2.2.2 Qualitative und quantitative Tonmineralzusammensetzung

Die Tonminerale, die durch Sedimentation aus dem Versuchsboden KL2018 gewonnen wurden, wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD-Analyse) untersucht. Die Röntgenbeugungsanalyse ermöglicht sowohl die qualitative als auch die quantitative Bestimmung der Tonminerale. Die qualitative und quantitative Tonmineralzusammensetzung der

Böden KL2015 und KL2018 wurden von Dr. Kristian Ufer und seinem Team am BGR (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe) mittels der Röntgenbeugungsanalyse als auch der Rietveld-Methode bestimmt. Die Erstellung der orientierten Proben erfolgte nach der Anleitung von DÖBELIN und KLEEBERG (2015). Dabei wurde ein Aliquot von 1,5 mL Suspension (15 mg Ton cm⁻²) auf kreisförmige keramische Fliesen ($\varnothing = 2,4$ cm) aufgetragen. Die XRD-Muster wurden unter Verwendung eines PANalytical X'Pert PRO MPD Θ - Θ -Diffraktometers aufgenommen (Co-K α -Strahlung bei 40 kV und 40 mA). Die Proben wurden im Bereich von 2,5° bis 40° 2 Θ mit einer Schrittweite von 0,03° 2 Θ und einer Messzeit von 6 s pro Schritt untersucht.

Für die Rietveld-Analyse wurden die Proben im Bereich von 1° bis 80° 2 Θ mit einer Schrittweite von 0,03° 2 Θ und einer Messzeit von 3 s pro Schritt untersucht. Für die Probenvorbereitung wurde die Rückladetechnik verwendet. Die Rietveld-Verfeinerung der XRD-Daten wurde mithilfe der Software Profex/BGMN (BERGMANN und KLEEBERG, 1998; DÖBELIN und KLEEBERG, 2015) durchgeführt.

Tabelle 3 und Abbildung 2 zeigen die qualitative und quantitative Tonmineralzusammensetzung des KL2015 und KL2018.

Tabelle 3: Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse der Tonfraktion des KL2015 und KL2018. Die Angabe des Gehalts erfolgt in Gewichts-%. UFER (2023).

Probe	Quarz	Plagioklas	K-Feldspat	Muskovit	Illit-Smektit	Kaolinit	Baryt	Anatas	Hämatit
KL2015	10	< 1	4	11	53	20	< 1	1	< 1
KL2018	10	3	4	11	52	20	< 1	< 1	< 1

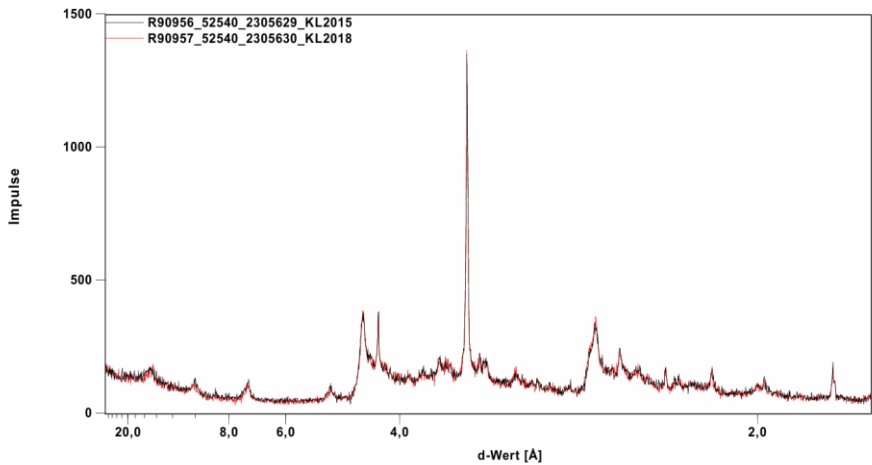


Abbildung 2: Qualitative Analyse der Tonfraktion des KL2015 und KL2018. UFER (2023).

2.3 Perkulations- und Inkubationsversuche mit organischen Anionen

Durch Perkulationsversuche wurde die Interaktion von organischen Anionen, Tonmineralen und Tongehalt auf die Bodenstruktur und -stabilität eines salinen Natriumbodens untersucht. Im ersten Perkulationsversuch stand der Einfluss der organischen Anionen Acetat, Succinat und Citrat aufgrund unterschiedlicher Anzahl an Carboxylgruppen auf das Perkulationsverhalten im Vordergrund. Während im zweiten Versuch, das Molekulargewicht organischer Anionen mit gleicher Anzahl an funktionellen Gruppen und deren Einfluss auf die Quellungs- und Dispergierungsprozesse in einem salinen, natriumreichen Unterboden Gegenstand der Fragestellung war. Der Tongehalt stand im Fokus des dritten Perkulationsversuchs.

Im Folgenden werden der Aufbau der einzelnen Perkulations- sowie der Inkubationsversuche beschrieben.

2.3.1 Aufbau und Durchführung der Perkulationsversuche

In den Perkulationsversuchen mit den organischen Anionen Acetat, Succinat und Citrat sowie den Anionen Succinat und Humat wurden 925 g des dreifach mit Calcium vorbelegten Bodens KL2015 mit festgelegten Mengen an Natriumchlorid sowie Acetat, Succinat, Citrat oder Humat homogenisiert und in Lysimeter gefüllt. Diese Varianten wurden bei 60 % der maximalen Wasserkapazität (WK_{max}) über 72 h

bei 10°C inkubiert, wobei die niedrige Raumtemperatur den Abbau der organischen Anionen verhindern sollte. Insgesamt wurden fünf verschiedene Natrium-Konzentrationen gewählt: 0,2 %, 0,4 %, 0,6 %, 0,8 % und 1,0 % sowie zwei Kontrollvarianten (Kontrolle = ohne Salzzugabe, ESP 6,6 = 1,0 % Natrium ausschließlich als NaCl). Die Einwaage der organischen Anionen Acetat (Natriumacetat-Trihydrat, $C_2H_3NaO_2 \times 3 H_2O$), Succinat (di-Natriumsuccinat, $C_4H_4Na_2O_4$), Citrat (tri-Natrium-citrat- Dihydrat, $C_6H_5Na_3O_7 \times 2 H_2O$) und Humat (Huminsäure-Natriumsalz, $C_9H_8Na_2O_4$) als Natriumsalz erfolgte in äquivalenten Mengen, bezogen auf die Anzahl der Carboxylgruppen, zu 0,2 % bis 1,0 % wasserfreiem Natriumcitrat. Dies gewährleistete eine gleichbleibende Anzahl an Carboxylgruppen und der Natriummenge über alle Varianten hinweg.

Tabelle 4a: Perkolationsversuch mit Acetat, Succinat und Citrat. Überblick über die Konzentrationsstufen, die Einwaagen der organischen Anionen in Form von Na-Salzen und die Einwaagen von Natriumchlorid in mg 100 g⁻¹ Boden.

ESP	Org. Anion	Konzentration (%)	Einwaage (mg 100 g ⁻¹ Boden)		EC (dS m ⁻¹)
			Org. Anion	NaCl	
Kontrolle	ohne	-	-	-	16,15 ± 0,40
ESP 6,6	ohne	-	-	679,4	45,07 ± 2,0
ESP 6,6	Acetat	0,2	316,4	543,5	45,77 ± 1,15
		0,4	632,8	407,6	40,67 ± 0,15
		0,6	949,1	271,8	37,27 ± 0,49
		0,8	1265,5	135,9	34,10 ± 0,35
		1,0	1581,9	-	31,80 ± 0,40
ESP 6,6	Succinat	0,2	188,4	543,5	42,43 ± 0,58
		0,4	376,8	407,6	39,10 ± 1,22
		0,6	565,1	271,8	34,97 ± 0,82
		0,8	753,5	135,9	30,87 ± 0,03
		1,0	941,9	-	26,93 ± 0,43
ESP 6,6	Citrat	0,2	227,9	543,5	42,47 ± 0,79
		0,4	455,9	407,6	37,30 ± 0,36
		0,6	683,8	271,8	31,00 ± 0,42
		0,8	911,7	135,9	24,07 ± 0,83
		1,0	1139,6	-	17,68 ± 0,18

Tabelle 4b: Perkolationsversuch mit Succinat und Humat. Überblick über die Konzentrationsstufen, die Einwaagen der organischen Anionen in Form von Na-Salzen und die Einwaagen von Natriumchlorid in mg 100 g⁻¹ Boden.

ESP	Org. Anion	Konzentration (%)	Einwaage (mg 100 g ⁻¹ Boden)		EC (dS m ⁻¹)
			Org. Anion	NaCl	
Kontrolle	ohne	-	-	-	15,44 ± 0,08
ESP 6,6	ohne	-	-	679,4	44,07 ± 0,38
ESP 6,6	Succinat	0,2	188,4	543,5	40,43 ± 0,28
		0,4	376,8	407,6	36,47 ± 0,23
		0,6	565,1	271,8	33,37 ± 0,19
		0,8	753,5	135,9	29,70 ± 0,06
		1,0	941,9	-	26,00 ± 0,20
ESP 6,6	Humat	0,2	258,2	543,5	39,87 ± 0,57
		0,4	516,5	407,6	33,73 ± 0,15
		0,6	774,7	271,8	28,47 ± 0,12
		0,8	1032,9	135,9	23,17 ± 0,23
		1,0	1291,2	-	17,15 ± 0,44

Über alle Varianten hinweg wurde ein Natriumanteil von 6,6 % an der potenziellen Kationenaustauschkapazität (ESP 6,6) eingestellt. Dieser Wert entspricht dem Natriumanteil, der durch eine Zugabe von einem Prozent wasserfreiem Natriumcitrat im Boden eingestellt werden kann. In Milligramm entspricht es einer Natriummenge von 262,75 mg pro 100 g Boden. Die benötigte Natriummenge wurde anhand von vorangegangenen Inkubations-versuchen ermittelt (Unterkapitel 2.1.3). Diese Menge wurde zu jeder Variante in Form von organischen Anionen als Na-Salz und Natriumchlorid hinzugefügt. Zudem wurden zwei Kontrollen geführt: eine Kontrolle ohne Salze und eine Kontrolle mit Natriumchlorid und ESP 6,6. Beide Kontrollen wurden ohne die Zugabe von organischen Anionen durchgeführt. Alle Varianten und die dazugehörigen Einwaagen an Natriumchlorid und organischen Anionen sind den Tabellen 4a und 4b zu entnehmen.

Die Lysimeter waren in den Perkulationsversuchen mit Acetat, Succinat und Citrat sowie im zweiten Versuch mit Succinat und Humat identisch aufgebaut. Für beide Versuche, sowie für Vorversuche, wurden PVC-Röhren mit Abfluss als Lysimeter werden (Abb. 3). Diese hatten einen Durchmesser von 75 mm und eine Höhe von 30 cm. Der Boden des Lysimeters wurde mit einem Vlies (ACO Master Trenn- und Filtervlies, DIN4095, ACO Selbstbau Vertrieb GmbH) ausgelegt, um den Verlust von Bodenaggregaten zu minimieren. Eine Lage Kristallquarzsand, insgesamt 100 g Kristallquarzsand (EN13139, Gebrüder Dorfer GmbH), fungierte als weitere Drainage. Darauf wurde der dreifach mit Calcium vorbelegte Boden sowie die Salze der jeweiligen Variante gefüllt und leicht komprimiert, um eine 15 cm hohe Bodensäule zu erhalten. Dies sollte gewährleisten, dass über alle Varianten hinweg die gleiche Füllhöhe und damit keine Variation auf das Perkulationsverhalten vorlag. Anschließend erfolgte die Inkubation über 72 h bei 60 % der WK_{max} und 10°C Raumtemperatur. Während der Inkubation wurden die Lysimeter abgedeckt, um Wasserverluste durch Verdunstung zu vermeiden.

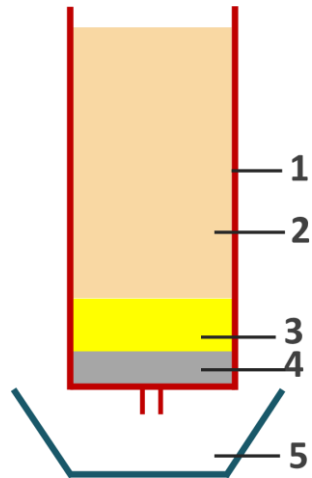


Abb. 3: Aufbau der Perkulationsversuche mit 1. Lysimeter, 2. Boden (< 2 mm, getrocknet), 3. Kristallquarz, 4. Vlies und 5. Auffanggefäß.

Einen Tag vor Beginn der Perkolation wurde die WK_{\max} auf 80 % erhöht. Die Perkulationsdurchgänge, insgesamt zehn, wurden gestartet, indem auf 120 % der WK_{\max} angegossen wurde. Das Perkolat wurde über 24 h gesammelt, dabei entsprachen 24 h einem Perkulationsdurchgang. Das Perkolatvolumen wurde in den zeitlichen Abständen 30 min, 1 h, 1,5 h, 2 h, 3 h, 4 h und 6 h erfasst, indem das Auffanggefäß zurückgewogen wurde. Dadurch konnte die Flussrate der verschiedenen Varianten berechnet werden. Im 24 h-Perkolat wurde die Trübung gemessen, sowie ein Aliquot für die Bestimmung der Kationen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} genutzt. Das restliche Perkolat wurde eingefroren, um weitere Analysen, einschließlich der Bestimmung der Calciumaktivität und der Konzentration der organischen Anionen, durchzuführen.

Nach Abschluss der zehn Perkulationsdurchgänge wurde der Boden aus den Lysimetern entnommen, homogenisiert und bei 40°C im Trockenschrank getrocknet. Der trockene Boden wurde für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit im Bodensättigungsextrakt verwendet.

2.3.2 Inkubationsversuche mit organischen Anionen

Es wurden vorab mehrere Inkubationsversuche durchgeführt, um sicherzustellen, dass die gewünschten ESP-Werte erreicht wurden. In den Bodenproben aus diesen Versuchen wurden zusätzlich zu den ESP-Werten auch die pH-Werte, die elektrische Leitfähigkeit im Bodensättigungsextrakt und 1:5-Extrakt, und die potenzielle Kationenaustauschkapazität bestimmt.

Hierzu wurden jeweils 200 g des mit Calcium belegten Bodens mit den entsprechenden Salzen oder Salzen mit Tonmineralen homogenisiert und inkubiert. Die Inkubation erfolgte bei 10°C über einen Zeitraum von 72 h und bei 60 % der maximalen Wasserkapazität. Nach Abschluss der Inkubation wurde der Boden bei 40°C getrocknet und auf eine Korngröße von ≤ 2 mm gesiebt. Alle Varianten wurden in dreifacher biologischer Wiederholung durchgeführt. Die genauen Mengen der zugefügten Salze in den Inkubationsversuchen sind den Beschreibungen der Perkolationsversuche zu entnehmen (siehe Unterkapitel 2.3.1).

2.4 Perkolations- und Inkubationsversuche mit Tonmineralen

Im Rahmen des dritten Perkolationsversuchs wurde die Wirkung des Tongehalts und der Tonmineralzusammensetzung auf die Bodenstruktur und -stabilität eines salinen Natriumbodens (ESP 6,6) analysiert. Im Folgenden werden der Versuchsaufbau sowie die Berechnung der zugefügten Ton- und Salzmengen erläutert (Teilkapitel 2.4.1 und 2.4.2).

2.4.1 Aufbau und Durchführung des Perkolationsversuchs

Dieser Versuch wurde unter Bedingungen mit einem hohen Natriumgehalt (ESP 6,6) durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit mit vorangegangenen Versuchen zu gewährleisten. Der Tongehalt wurde in fünf Stufen erhöht, beginnend bei den

natürlichen 12 %, die im Versuchsboden vorhanden waren, bis zu 40 %. Die Abstufungen betragen 20 %, 25 %, 30 %, 35 % und 40 %. Um die erforderliche Menge an Salzen zu ermitteln, die notwendig ist, um einen ESP von 6,6 % in den verschiedenen Tonvarianten einzustellen, wurde ein Inkubationsversuch durchgeführt (siehe Teilkapitel 2.4.2).

Zusätzlich wurde der Perkolationsversuch genutzt, um den positiven Effekt von Succinat, der in den ersten beiden Perkolationsversuchen nachgewiesen wurde, unter anderen Bedingungen zu überprüfen. Folglich lagen im Versuch folgende Varianten vor: eine Kontrollgruppe ohne Salze, eine Kontrollgruppe mit ESP 6,6 (Na ausschließlich als NaCl zugesetzt) sowie die jeweiligen Tonvarianten in Kombination mit 1 % Succinat. Die Mengen der applizierten Salze (Natriumchlorid und Natriumsuccinat) sowie die Ton- und Versuchsbodenmengen können der Tabelle 4 entnommen werden.

Im Vergleich zu den vorangegangenen Perkolationsversuchen wurden in diesem Versuch kleinere Lysimeter verwendet. Dies war erforderlich, da die gewonnene Menge an Tonmineralen des KL2018 nicht ausreichte, um alle Varianten in den größeren Lysimetern mit einem Durchmesser von 75 mm umzusetzen. Die kleineren Lysimeter waren 50 mL-Zentrifugationsröhrchen (Labsolute®, Th. Geyer GmbH & Co KG). Die Eignung der kleineren Lysimeter für die Durchführung von Perkolationsversuchen wurde durch eine Wiederholung des Perkolationsversuchs mit Acetat, Succinat und Citrat getestet und bestätigt (Abb. 4).

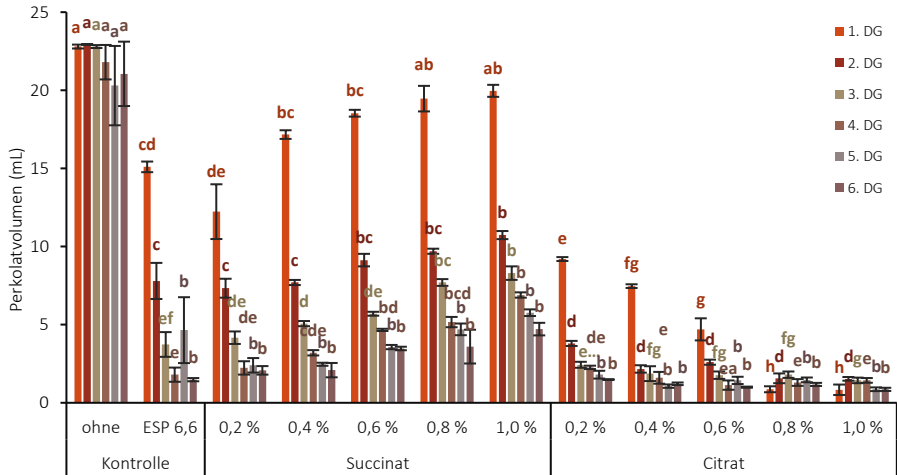


Abbildung 4: Perkolationsversuch mit den organischen Anionen Succinat und Citrat zur Überprüfung der Eignung kleinerer Lysimeter (50 mL-Zentrifugationsröhren) und Wiederholung des Perkolationsversuchs mit Acetat, Succinat und Citrat. Insgesamt wurden sechs Perkolationsversuche durchgeführt. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorische ANOVA).

Aufgrund des geringeren Volumens der Lysimeter mussten einige Parameter angepasst werden. So wurden 5 g Kristallquarzsand und ein Bodenvolumen von $26,48 \text{ cm}^3$ in die Lysimeter eingewogen, und der Ausfluss wurde mit einem Vlies versehen, um die Auswaschung von Bodenaggregaten zu verhindern. Das Bodenvolumen von $26,48 \text{ cm}^3$ entspricht einer Einwaage von 30 g KL2015, welche im Vorversuch eingesetzt wurde (Abb. 4). Durch die Einhaltung des Bodenvolumens über alle Varianten hinweg konnte eine konstante Bodensäule gewährleistet werden (Teilkapitel 2.4.2).

Die Perkulationszyklen wurden gestartet, indem auf 300 % der WK_{max} angegossen wurde (Tab. 5). Dadurch sollte ein ausreichendes Perkolatvolumen für die anschließende Analyse, einschließlich der Kationenbestimmung und der Messung der organischen Anionen, gewährleistet werden. Ein Perkulationszyklus des dritten Perkulationsversuchs entsprach dabei zehn Perkulationszyklen aus dem ersten Perkulationsversuch mit Acetat, Succinat und Citrat sowie dem zweiten Perkulationsversuch mit Succinat und Humat. Insgesamt wurden drei Perkulationsdurchgänge durchgeführt. Andere Parameter wie Inkubationszeit, Raumtemperatur und Messzeiten blieben konstant.

Nach Abschluss der drei Perkulationszyklen wurde der Boden aus den Lysimetern entnommen, bei 40°C getrocknet und auf eine Größe von ≤ 2 mm gesiebt. Der Feinboden wurde für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit im 1:5-Extrakt verwendet.

2.4.2 Berechnung der zu applizierenden Salz- und Tonmengen

Die Zugabe von Ton hat einen signifikanten Einfluss auf die potenzielle Kationenaustausch-kapazität und somit auf den ESP. Für die Durchführung des dritten Perkolationsversuchs, in welchem der Tongehalt variiert wurde, musste die Beziehung zwischen ESP und Natriumapplikation bestimmt werden. Die entsprechende Methode ist im Unterkapitel 2.1.3 nachzulesen.

Für die Beziehung zwischen der Zugabe von Natriumchlorid (y in mg NaCl g^{-1} Ton) und ESP (x in %) zum Ton wurde folgender Zusammenhang festgestellt:

$$y = 0,0108x + 0,6053 \quad \text{mit } R^2 = 0,9929$$

Um einen ESP von 6,6 im reinen Ton des Kleinlindener Bodens 2018 (KL2018) einzustellen, ist somit eine Zugabe von 5,55 mg NaCl pro 1 g Ton notwendig. Die Korrelationsgeraden für den Versuchsboden KL2015 sowie die Tonfraktion des Versuchsbodens KL2018 wurden genutzt, um die Natriumzugaben der einzelnen Tonfraktionen (12 % bis 40 % Tongehalt) berechnen zu können. Die Gesamtnatriumzugabe jeder Tonvariante setzt sich aus der Natriummenge, die mit dem Versuchsboden 2015 und dem Ton KL2018 zugefügt wird, zusammen (Tab. 5).

Wie bereits in Kapitel 2.4.1 beschrieben, wurde in allen Varianten ein Bodenvolumen von $26,48 \text{ cm}^3$ eingewogen, um eine gleichhohe Bodensäule über alle Varianten hinweg zu gewährleisten. Die Angabe des Tongehalts von 12 % bis 40 % bezieht sich auf den prozentualen Massenanteil an der Gesamtmenge des Bodens. Das Volumen wird wie folgt berechnet:

$V = \frac{m}{\rho}$ mit Masse m (in g) und Dichte ρ (in g cm^{-3}). Für die Variante 20 %-Ton

bedeutet dies $V = \left(\frac{m}{0,87 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \right) + \left(\frac{10 \times m}{1,13 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \right)$ mit $\rho_{\text{Ton, KL2018}} = 0,87 \text{ g cm}^{-3}$ und

$\rho_{\text{Boden, KL2015}} = 1,13 \text{ g cm}^{-3}$. Folglich setzt sich das Bodenvolumen von $26,48 \text{ cm}^3$ aus $2,65 \text{ g Ton (KL2018)}$ und $26,48 \text{ g Boden (KL2015)}$ zusammen.

Weitere Gleichungen zur Berechnung der Tonmengen, um einen Tongehalt von 12 % bis 40 % im KL2015 einzustellen:

$$\text{Tongehalt 25 \%: } V = \frac{m}{0,87 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} + \frac{5,75 \times m}{1,13 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}$$

$$\text{Tongehalt 30 \%: } V = \frac{m}{0,87 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} + \frac{3,9 \times m}{1,13 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}$$

$$\text{Tongehalt 35 \%: } V = \frac{m}{0,87 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} + \frac{2,825 \times m}{1,13 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}$$

$$\text{Tongehalt 40 \%: } V = \frac{m}{0,87 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} + \frac{2,15 \times m}{1,13 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}$$

Tabelle 5: Perkolationsversuch zu Tongehalt und Tonmineralzusammensetzung. Boden- und Salzeinwaagen des NaCl und Succinat (g bzw. mg Lysimeter⁻¹).

	Tongehalt (w/w)					
	12 %	20 %	25 %	30 %	35 %	40 %
Ton (KL2018 (g))	0,00	2,65	4,25	5,76	7,26	8,68
Boden (KL2015 (g))	30,00	26,48	24,41	22,45	20,50	18,65
NaCl_{Ton} (mg Lysimeter ⁻¹)	0,00	14,70	23,56	31,95	40,28	48,16
NaCl_{Boden} (mg Lysimeter ⁻¹)	204,24	180,30	166,18	152,82	139,55	127,00
NaCl_{gesamt} (mg Lysimeter ⁻¹)	204,24	195,00	189,74	184,77	179,83	175,15
Na_{gesamt} (mg Lysimeter ⁻¹)	80,27	76,63	74,57	72,61	70,67	68,84
Succinat (mg Lysimeter ⁻¹)	282,57	274,38	269,89	265,64	261,41	257,42
Na in Succinat (mg Lysimeter ⁻¹)	80,18	77,85	76,58	75,38	74,17	73,04
WK_{max} (mL Lysimeter ⁻¹)	10,82	10,70	10,91	10,84	11,08	11,92

2.5 Analysen in den Perkolaten

In den Perkolaten, die nach 24 h entnommen wurden, wurden verschiedene Parameter, u.a. die ausgewaschenen Kationenfrachten und die Konzentration an organischen Anionen, die Aufschluss über das Perkolationsverhalten geben können, ermittelt. Des Weiteren wurden die Calciumaktivität und die Trübung der Perkolate gemessen. Die dazugehörigen Methoden werden in diesem Kapitel beschrieben.

2.5.1 Bestimmung der Kationenkonzentrationen in den Perkolaten und Extrakten

Die Konzentrationen der Kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ und K^+ in den Perkolaten wurden mittels Flammen-Absorptionsspektroskopie (SpectrAA, 220 FS, Varian) gemessen. Die Anwendung der F-AAS ist eine gängige Methode zur Analyse von Metallionen in wässriger Lösung. Die Quantifizierung der Elementkonzentrationen erfolgte anhand von externen Kalibriergeraden.

Die wesentlichen Komponenten des AAS sind eine Licht- und Energiequelle, welche die Analyten atomisiert und ein Monochromator, der nur eine bestimmte, für das Element spezifische, Wellenlänge filtert. Weitere Bestandteile sind ein Photonenverstärker, ein Photonendetektor und eine Aufzeichnungsvorrichtung (ALLOWAY, 2013). Beim AAS erzeugt eine Lichtquelle (z.B. Hohlkathodenlampe) das Spektrum des Analyten. Für die Analyse wird die Probe (3 - 5 mL) angesaugt, mit einem pneumatischen Zerstäuber versprüht und von der Energiequelle in ihre

Atome dissoziiert. Nach der spektralen Zerlegung wird die Schwächung der Strahlung auf die Resonanzwelle gemessen (STEFFENS und SCHUBERT, 2011).

Die Messung der Kationen erfolgte bei den elementspezifischen Wellenlängen:

Kalium: 766,4 nm

Natrium: 589,6 nm

Calcium: 422,6 nm

Magnesium: 285,2 nm

2.5.2 Trübung der Perkolate

Die Trübung der Perkolate, welche Aufschluss über den Anteil an dispergiertem Ton im Perkolat gibt, wurde durch photometrische Messungen bestimmt. Hierbei wurde die Extinktion eines Aliquoten bei einer Wellenlänge von 420 nm mithilfe eines Photometers (Spectrophotometer Genesys 10S, UV-Vis, ThermoScientific) gegen Reinstwasser (Milli-Q® Wasseraufbereitungs-system, Merck) gemessen. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde die Extinktion jeder Variante auf ein Volumen von 1 L bezogen.

2.5.3 Messung der organischen Anionen mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Für die Messung mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, englisch: *high performance liquid chromatography*) wurden die Perkolate über C18-Kartuschen (Solid Phase Extraction C18-E (55 µm, 70 Å), Phenomex) gereinigt. Durch diese Festphasenextraktion können organische Moleküle entfernt werden. Dabei wird die Festphase der C18-Kartusche jeweils zweimal mit Methanol, sowie im Anschluss mit zweifach-entionisiertem Wasser konditioniert (STEFFENS UND SCHUBERT, 2011). Nach einmaligem Vorfiltrieren mit der Probe wurden 10 mL des Perkolats über die C18-Kartusche filtriert. Die gereinigten Proben wurden bis zur Messung bei -20°C gelagert.

Die Proben wurden, falls nötig, mit 18 mM KH_2PO_4 , welches auch als Eluent gedient hat, verdünnt und der pH-Wert jeder Probe auf 2,1 eingestellt. Anschließend wurden die Proben über Membranfilter (MF-Millipore™ Membran, Zellulosemischester, hydrophil, 0,45 µm, Merck) direkt in HPLC-Probenfläschchen filtriert.

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie ist ein chromatographisches Verfahren zur Trennung, Identifizierung und Quantifizierung löslicher fester und flüssiger Substanzgemische (MATISSEK et al., 1992; MILLER und PETERSON, 2015). Die zu untersuchende Substanz (25 µL) wird mit dem Eluenten (18 mM KH_2PO_4 , pH-Wert 2,1) durch eine Trennsäule (LiChroCART®250-4, Merck) gepumpt, welche die stationäre Phase enthält. Die Trennung der Substanzen beruht auf den Unterschieden in der relativen Affinität von Substanzen zu einem festen Adsorbens.

Angaben zum verwendeten HPLC-Gerät von Dionex:

Detektor: UVD 170V und UVD 340U

Pumpe: P680 mit einer Flussrate von $0,5 \text{ mL min}^{-1}$

Säulenofentemperatur: 25°C , Laufzeit: 35 min

Auswertungsprogramm: Chromeleon 6.50SP4

2.5.4 Messung der Calciumaktivität

Die Messung der Calciumaktivität erfolgte mittels einer ionenselektiven Elektrode (ISE). Die Messung erfolgt, indem die ionenselektive Elektrode gemeinsam mit einer zweiten Elektrode, der Referenzelektrode, in die zu untersuchende Lösung eingetaucht und die Potentialdifferenz zwischen diesen Elektroden gemessen wird. Die Potentialdifferenz an der Phasengrenze zwischen Elektrodenmaterial und dem Elektrolyten hängt von der Aktivität des Calciums in der Lösung ab (CAMMANN und GALSTER, 1996).

In der vorliegenden Arbeit wurde die Calciumelektrode (Calcium Ionplus® Sure-Flow® Plastic Membrane Combination ISE, Cat.No. 9720 BNWP, ThermoScientific) mit Elektrolyt-Füllungslösung (Orion 900061, ThermoScientific) verwendet. Zur Anpassung der Ionenzusammensetzung kam der Calcium ISA Ionic Strength Adjuster (Orion 932911, ThermoScientific) zum Einsatz, und als Kalibrierstandard diente die $0,1 \text{ M Ca}^{2+}$ -Lösung (Orion 922006, ThermoScientific). Diese wurde für die Vier-Punkt-Kalibrierung auf die Konzentrationen $2,5 \text{ mM}$, 10^{-2} M , 10^{-3} M und 10^{-4} M verdünnt und das Elektrodenpotential gemessen. Für die Messung der Perkolate

wurde der pH-Wert auf einen Wert unter 7 eingestellt, und falls erforderlich, wurden die Perkolate verdünnt.

2.6 Analysen in den Bodenproben

Im Folgenden werden die Analysen in den Bodenproben der Inkubationsversuche, u.a. pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit, im Bodensättigungsextrakt und 1:5-Extrakt, beschrieben.

2.6.1 Messung des pH-Werts in Wasser

Der pH-Wert in den Varianten der Inkubationsversuche wurde im 1:2,5-Verhältnis (Boden zu Wasser) in Wasser gemessen. Hierfür wurden 10 g Bodenprobe in 50 mL-Schnappdeckel-gläschen eingewogen, mit 25 mL entionisiertem Wasser versetzt und eine Stunde auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Anschließend wurde der pH-Wert in klarem Überstand mittels einer pH-Elektrode (pH Meter CG805, Schott Geräte) gemessen. Der pH-Wert der einzelnen Varianten bildet sich aus dem Mittelwert der vier biologischen Wiederholungen.

2.6.2 Elektrische Leitfähigkeit im Bodensättigungsextrakt und 1:5-Extrakt

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte entweder im Bodensättigungsextrakt (EC_e) oder im 1:5-Extrakt ($EC_{1:5}$). Zur Herstellung der Bodensättigungsextrakte wurden 200 g Probenmaterial in einen Kunststoffcontainer eingewogen. Unter Rühren mit einem Spatel wurde entionisiertes Wasser hinzugegeben, bis die Fließgrenze erreicht war. Die zugegebene Wassermenge wurde gravimetrisch erfasst. Die Probe wurde mit einem Verdunstungsschutz versehen und zwei Stunden bei Raumtemperatur (20°C) stehen gelassen. Anschließend wurde die Bodenpaste in einen mit Weißbandfilter (Rundfilter Typ MN 640 w, Macherey-Nagel) ausgelegten Büchner-Trichter überführt, und unter Vakuum wurde die wässrige Phase von der Festphase getrennt. In dieser wässrigen Phase wurde mittels eines Leitfähigkeitsmessgeräts (Cond 3110 SET 1, incl. TetraCon 323, WTW) die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Die Angabe der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt in $dS\ m^{-1}$.

Für die Herstellung der 1:5-Extrakte wurde ein Teil Probenmaterial mit fünf Teilen entionisiertem Wasser versetzt und über zwei Stunden auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Anschließend wurde die Probe über Blaubandfilter (Rundfilter Typ MN 640 d, Mecherey-Nagel) in PE-Flaschen filtriert und im Filtrat mittels des oben genannten Leitfähigkeitsmessgeräts die elektrische Leitfähigkeit gemessen.

Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den beiden Extraktionsmethoden zu gewährleisten, wurde die Korrelation von RENGASAMY (2006) in MAVI et al. (2012) für die Umrechnung von 1:5-Extrakten zum Bodensättigungsextrakt verwendet. Die Gleichung lautet: $EC_e = (14 - 0.13 \times \text{clay}\%) \times EC_{1:5}$.

2.6.3 Bestimmung der potenziellen Kationenaustauschkapazität nach MEHLICH (modifiziert)

Die Bestimmung der potenziellen Kationenaustauschkapazität erfolgte im Versuch zu Tongehalt und Tonmineralzusammensetzung nach MEHLICH (1942), wobei zusätzlich die Fraktion der löslichen Kationen (IK) erfasst wurde. Neben der Standardmethode von MEHLICH wurden in den Varianten des ersten und zweiten Versuchs organische Anionen wie Acetat, Succinat, Humat und Citrat unter Verwendung einer Zentrifuge extrahiert. Diese Modifikation der Methode wurde von KRIPPNER et al. (2018) am Institut für Pflanzenernährung der Justus-Liebig-Universität Gießen etabliert. Die einzelnen Extraktionsschritte und -mittel für die Fraktion der austauschbaren Kationen (aK) und der potenziellen Kationenaustauschkapazität (KAK_{pot}) stimmen in der modifizierten Methode mit der Vorschrift nach MEHLICH überein.

Die modifizierte Methode nach MEHLICH ermöglicht die Erfassung von drei verschiedenen Fraktionen. Die Fraktion der löslichen Kationen umfasst Kationen, die gelöst in der Bodenlösung vorliegen und nicht sorbiert an negativ geladenen Sorptionsstellen. Diese Fraktion wird durch mehrmaliges Waschen mit Reinstwasser erfasst. Während in der Fraktion der austauschbaren Kationen, auch als Basensättigung bezeichnet, die basischen Kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ und K^+ erfasst werden (BLUME et al., 2010). Die Extraktion der austauschbaren Kationen nach MEHLICH erfolgt durch Zugabe von Barium. Die Austauschlösung entfernt andere Kationen von den Sorptionsstellen, wodurch sie in Lösung übergehen. Die genauen Extraktionsschritte und –mittel sind in Tabelle 6 aufgeführt. Durch einen Rücktausch des sorbierten Bariums mit Magnesium wird die potenzielle

Kationenaustauschkapazität ermittelt, die die Gesamtheit aller negativ geladenen Bindungsstellen im Boden repräsentiert.

Tabelle 6: Extraktionsschritte und -mittel der potenziellen Kationenaustauschkapazität nach der Vorschrift von MEHLICH (1942), sowie der Fraktion der löslichen Kationen (IK).

	Extraktionsmittel
1. Fraktion (IK)	<p>3 × 20 mL Reinstwasser</p> <p>→ Die Überstände werden in einem 100 mL-Messkolben vereint und bis zur Eichmarke aufgefüllt.</p>
2. Fraktion (aK)	<p>5 × 20 mL TEA-BaBl₂-Puffer</p> <p>3 × 20 mL 0,1 M BaCl₂-Lösung</p> <p>1 × 20 mL 0,01 M BaCl₂-Lösung</p> <p>3 × 20 mL Reinstwasser</p> <p>→ Die Überstände werden in einem 250 mL-Messkolben vereint und bis zur Eichmarke aufgefüllt.</p>
3. Fraktion (KAK_{pot})	<p>10 × 20 mL 0,1 M MgCl₂</p> <p>→ Die Überstände werden in einem 250 mL-Messkolben vereint und bis zur Eichmarke aufgefüllt.</p>

Die potenzielle Kationenaustauschkapazität (KAK_{pot}) in den Bodenproben des ersten und zweiten Perkolationsversuchs wurde gemäß der modifizierten MEHLICH-

Methode bestimmt. Hierfür wurden 5 g Boden in 50 mL-Zentrifugationsröhrchen eingewogen und mit 20 mL des jeweiligen Extraktionsmittels versetzt. Die Proben wurden anschließend 15 min lang auf dem Horizontalschüttler (Edmund Bühler GmbH) bei einer Geschwindigkeit von 5,5 geschüttelt. Nach der Schüttelphase wurden die Proben 10 min lang bei 10000 rpm bei einer Temperatur von 10°C zentrifugiert (Beckman Zentrifuge, Rotor JA-18, $r_{aw} \sim 10,976 \text{ g}$). Der Überstand der einzelnen Fraktionen wurde in Messkolben aufgefangen und bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Die potenzielle Kationenaustauschkapazität in den Bodenproben des Perkulationsversuchs zur Tongehalts- und Tonmineralzusammensetzung wurde gemäß der Vorschrift von MEHLICH durch Perkolation bestimmt.

2.7 Statistische Auswertung

Jede Variante eines Inkubations- oder Perkulationsversuchs wurde in dreifacher bzw. vierfacher Wiederholung angelegt. Die arithmetischen Mittelwerte und die Standardfehler der jeweiligen Varianten wurden mittels „Microsoft Office 2017“ berechnet.

Die statistische Auswertung aller Daten erfolgte mit dem Programm „R Studio“ (Version 4.3.1, R Tools Technology Inc). Je nach Versuchsaufbau wurde eine ein- oder mehrfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) mit multiplen Mittelwertvergleich adjustiert nach Tukey-HSD durchgeführt. Signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen ($p < 0,05$) sind durch unterschiedliche Buchstaben gekennzeichnet.

3. Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in drei Teilkapitel gegliedert:

1. Perkolations- und Inkubationsversuche mit den niedermolekularen organischen Anionen Acetat, Succinat und Citrat
2. Perkolations- und Inkubationsversuche mit organischen Anionen mit zwei Carboxylgruppen
3. Perkolations- und Inkubationsversuche zu dem Einfluss des Gehalts und der Art der Tonminerale

Jedes Teilkapitel zeigt die Ergebnisse der Perkolationsversuche und die dazugehörigen Analysen, sowie die Analysen aus den Inkubationsversuchen auf.

3.1 Perkolationsversuche mit den niedermolekularen organischen Anionen Acetat, Succinat und Citrat

In diesem Teilkapitel werden die Ergebnisse des initialen Perkolationsversuchs mit den niedermolekularen organischen Anionen Acetat, Succinat und Citrat dargestellt. Hierbei werden sowohl die Volumina als auch die Trübungen der Perkolate für jedes organische Anion separat dargestellt. Weitere Ergebnisse, wie die Kationenkonzentrationen, das Gesamtperkolatvolumen, die Konzentrationen der organischen Anionen und die Calciumaktivität, werden für alle drei organischen Anionen gemeinsam präsentiert.

Die beiden Kontrollgruppen werden als "Kontrolle ohne Salze" und "Kontrolle ESP 6,6" bezeichnet. Die Kontrolle ohne Salze bezieht sich auf Bodenproben aus Kleinlinden (KL2015), die dreifach mit Calcium vorbelegt wurden. Im Gegensatz dazu wurde bei der Kontrolle ESP 6,6 dieser vorbelegte Boden zusätzlich mit Natriumchlorid behandelt, um einen Natriumanteil von 6,6 % an der potenziellen Kationenaustauschkapazität zu erreichen. Für die einzelnen Varianten der jeweiligen Anionen werden nachfolgend Abkürzungen nach ihren Prozentsätzen, bspw. 0,2 %-Succinat, verwendet.

In sämtlichen Diagrammen und Tabellen sind die Mittelwerte jeder Variante gemeinsam mit dem dazugehörigen Standardfehler aufgeführt. Signifikante Unterschiede werden durch verschiedene Buchstaben gekennzeichnet. Die Signifikanzvergleiche können ausschließlich innerhalb eines Perkolationsdurchgangs durchgeführt werden, da bereits mit dem ersten Perkolationsdurchgang Veränderungen im Testsystem auftreten können, was eine Vergleichbarkeit zwischen den zehn Perkolationszyklen ausschließt.

3.1.1 Acetat – Volumen und Trübung der Perkolate

Abbildung (5a) veranschaulicht die Volumina der Perkolate der Acetat-Varianten über die zehn Perkolationszyklen. Über sämtliche Perkolationsdurchgänge hinweg wies das Perkolatvolumen der Kontrollvariante ohne Salze signifikante Unterschiede zu den Behandlungen mit dem organischen Anion sowie der Kontrollvariante mit Natriumchlorid (ESP 6,6) auf. Im ersten Perkolationsdurchgang war das Perkolatvolumen der Kontrollvariante ohne Salze um das Siebenfache höher als das

der natriumreichen Varianten. Zudem zeigte sich eine tendenzielle Abnahme des Perkolatvolumens mit jedem weiteren Perkolationsdurchgang.

Die Trübung der Acetat-Behandlungen (Abb. 5b) war im ersten Perkolationsdurchgang signifikant stärker ausgeprägt als in den beiden Kontrollen. So betrug die Trübung der Perkolate in der Kontrolle (ohne Salze) $7,75 \text{ L}^{-1}$, während diese in der 0,4 %-Acetat-Variante 67 L^{-1} war. Darüber hinaus konnte eine abnehmende Tendenz der Trübung mit fortschreitenden Perkolationsdurchgängen beobachtet werden.

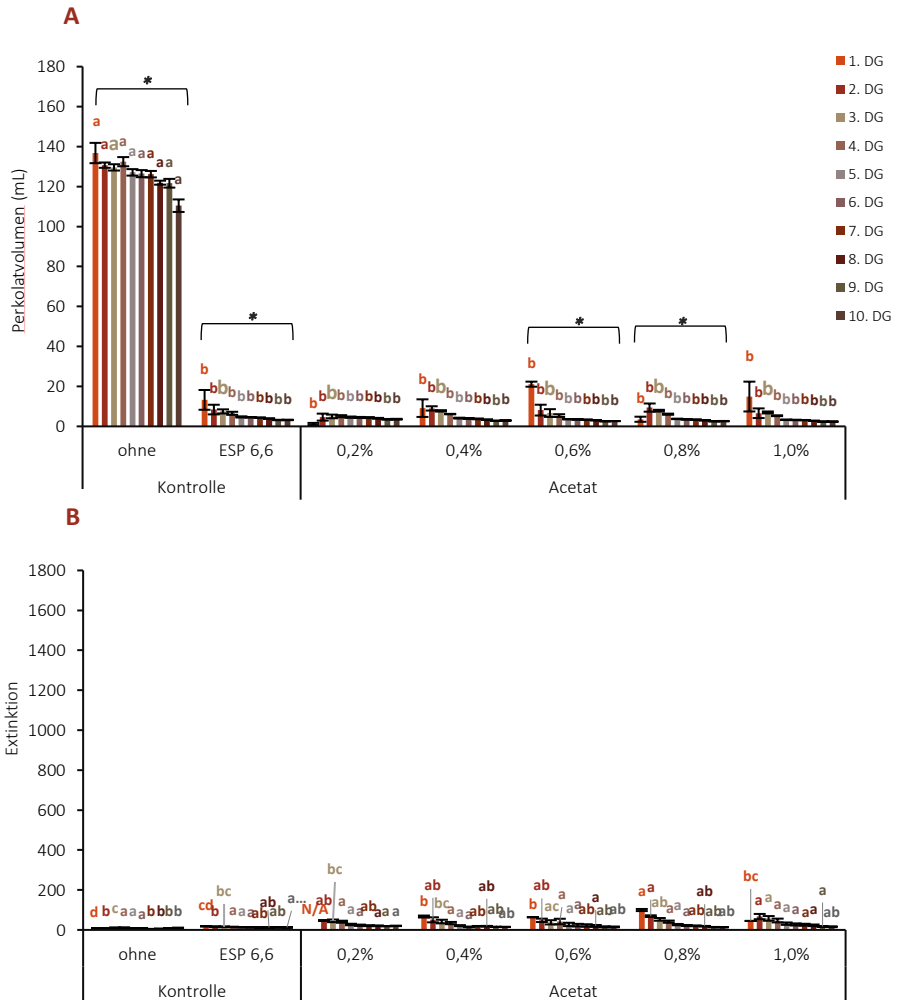


Abbildung 5: Einfluss der Acetat-Behandlung (0,2 % bis 1,0 %) auf das Volumen (a) und Trübung (b) der 24 h-Perkolate unter salinen, natriumreichen Versuchsbedingungen. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet, ($p < 0,05$, einfaktorische ANOVA). Signifikante Unterschiede innerhalb der zehn Perkolationsdurchgänge einer Variante sind mit „*“ gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorische ANOVA). N/A = nicht anwendbar.

3.1.2 Succinat – Volumen und Trübung der Perkolate

In den Succinat-Varianten sowie den beiden Kontrollen (ohne Salze und ESP 6,6) zeigte sich eine sukzessive Abnahme des Perkolatvolumens im Verlauf der zehn Perkolationszyklen (Abb. 6a). In den ersten drei Perkolationsdurchgängen waren die Unterschiede zwischen der natriumreichen Kontrolle (ESP 6,6) und allen fünf Succinat-Stufen signifikant. So war das Perkolatvolumen der Kontrolle ESP 6,6 im ersten Perkolationsdurchgang mit 12 mL deutlich geringer als in der niedrigsten Succinat-Variante (0,2 %) mit 60 mL. Die Perkolatvolumina aus den ersten beiden Perkolationsdurchgängen der Varianten 0,4 % bis 1,0 % Succinat unterschieden sich nicht von der Kontrolle ohne Salze. Jedoch konnte in einigen Perkolaten der höheren Succinat-Stufen (0,6 % bis 1,0 %) ab dem ersten Perkolationsdurchgang ein weißer Niederschlag beobachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei dem weißen Niederschlag um ein schwer lösliches Salz handelt.

Bei der Trübung des ersten Perkolationsdurchgangs lagen statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Kontrollen und den Succinat-Varianten vor (Abb. 6b). In den 0,2 - 0,6 % Succinat-Behandlungen nahm die Trübung tendenziell mit jedem weiteren Perkolationsdurchgang zu, was aber aufgrund der hohen Streuung nicht statistisch abgesichert werden konnte. Bei den höheren Succinat-Stufen (0,8 % und 1,0 %) konnte diese Tendenz nicht beobachtet werden. Insgesamt ist die Trübung als niedrig einzustufen.

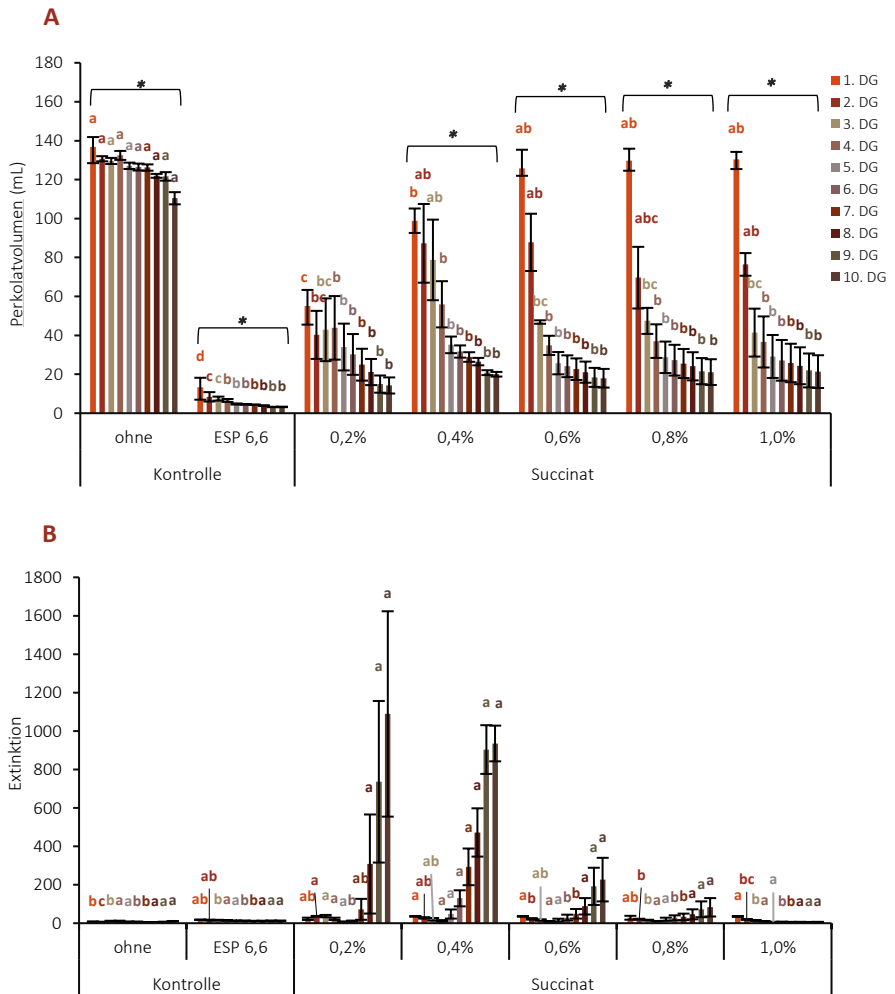


Abbildung 6: Einfluss der Succinat-Behandlung (0,2 % bis 1,0 %) auf das Volumen (a) und Trübung (b) der 24 h-Perkolate unter salinen, natriumreichen Versuchsbedingungen. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorische ANOVA). Signifikante Unterschiede innerhalb der zehn Perkolationsdurchgänge einer Variante sind mit „*“ gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorische ANOVA).

3.1.3 Citrat – Volumen und Trübung der Perkolate

In den Citrat-Behandlungen konnte ausschließlich in der niedrigsten Stufe von 0,2 % eine Perkolation beobachtet werden (Abb. 7a). Diese war in den ersten drei Perkulationsdurchgängen signifikant geringer als in der salzreichen Kontrolle (ESP 6,6) sowie der Kontrolle ohne Salze. In den Konzentrationsstufen von 0,4 bis 1,0 % konnte innerhalb der dreiwöchigen Versuchsdurchführung keine Perkolation festgestellt werden. Das Ausbleiben der Perkolation zeigte sich bereits bei der schrittweisen Erhöhung der Wassermenge von 60 % auf 80 % der WK_{max} , während der dreitägigen Inkubationszeit durch eine gebildete Stauschicht auf den Bodensäulen.

Die Trübung der Perkolate war über alle Varianten hinweg als niedrig einzustufen (Abb. 7b). Hierbei gab es in den ersten drei Perkulationsdurchgängen keine signifikanten Unterschiede zwischen den zwei Kontrollen und der 0,2 %-Citrat-Variante. Ab dem vierten Durchgang jedoch war die Trübung des Perkolats in der Citrat-Variante signifikant höher als in den Kontrollen, unabhängig vom Salzgehalt. Die Zugabe von Citrat führte im Vergleich zu den organischen Säuren Acetat und Succinat zu einer stärkeren Beeinträchtigung der Perkolation.

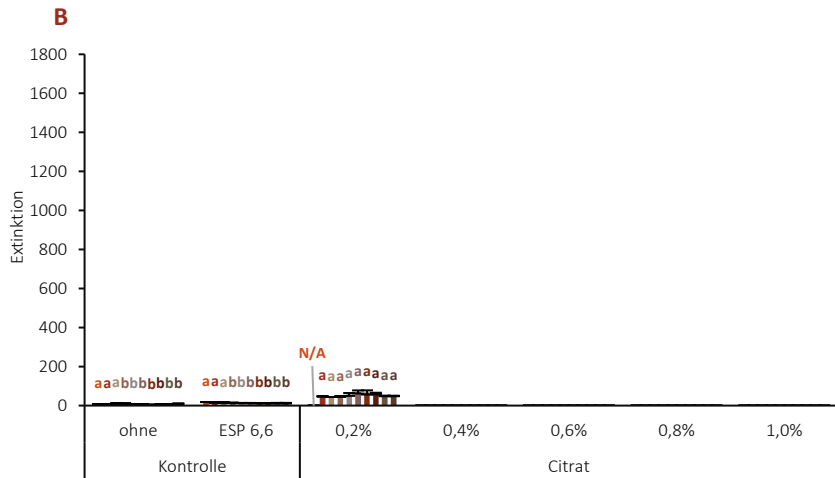
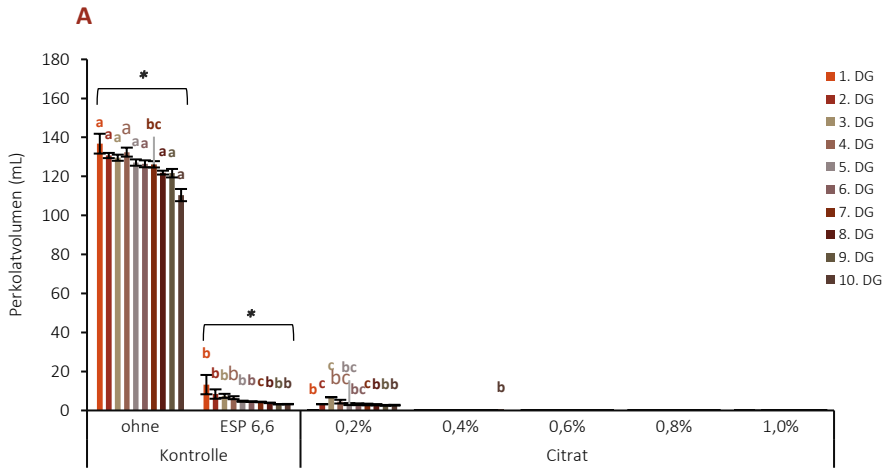


Abbildung 7: Einfluss der Citrat-Behandlung (0,2 % bis 1,0 %) auf das Volumen (a) und Trübung (b) der 24 h-Perkolate unter salinen, natriumreichen Versuchsbedingungen. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorielles ANOVA). Signifikante Unterschiede innerhalb der zehn Perkolationsdurchgänge einer Variante sind mit „*“ gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorielles ANOVA).

3.1.4 Kumuliertes Perkolatvolumen nach Acetat, Succinat und Citrat-Applikation

Abbildung 8 zeigt die kumulierten Perkolatvolumina der zehn Perkulationsdurchgänge der Behandlungen mit Acetat, Succinat und Citrat sowie beider Kontrollen. Die salzfreie Kontrolle wies mit über 1200 mL das höchste Perkolatvolumen auf und unterschied sich signifikant von den weiteren Behandlungen. Die Acetat- und Citrat-Behandlungen hatten hingegen die niedrigsten Perkolatvolumina aufzuweisen und waren vergleichbar mit der natriumreichen Kontrolle. Nur für die Behandlung mit Succinat ließ sich ein positiver Effekt auf das kumulierte Perkolatvolumen unter natriumreichen Bedingungen feststellen. Hier lagen die Perkolatvolumina zwischen 350 und 500 mL und waren somit bis zu zehnmal höher als die der natriumreichen Kontrolle.

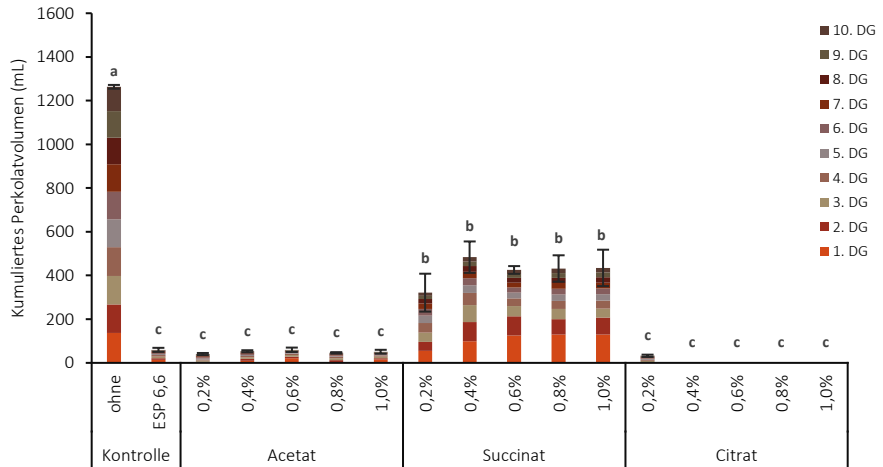


Abbildung 8: Kumuliertes Perkolatvolumen der Behandlungen mit den organischen Anionen Acetat, Succinat und Citrat aus zehn Perkolationsdurchgängen. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorielle ANOVA).

3.1.5 Gesamtfracht der ausgewaschenen Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ und K^+) im Perkolat

Tabelle 7: Gesamtmenge der ausgewaschenen Kationen Kalium, Natrium, Magnesium und Calcium aus zehn Perkolationsdurchgängen. Insgesamt wurden 11,62 mmol Na 100 g⁻¹ Boden in den natriumreichen Varianten eingewogen. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorische ANOVA).

		K	Na	Ca	Mg
		mmol 100 g ⁻¹ Boden			
Kontrolle	ohne	0,02 ± 0,00 ab	0,05 ± 0,00 e	3,71 ± 0,23 a	0,46 ± 0,03 C
	ESP 6,6	0,01 ± 0,00 bcd	5,11 ± 0,93 abcd	6,48 ± 1,13 a	0,65 ± 0,13 ABC
Acetat	0,2 %	0,00 ± 0,00 d	3,24 ± 0,51 cde	4,51 ± 0,58 a	0,45 ± 0,06 C
	0,4 %	0,01 ± 0,00 cd	4,36 ± 0,45 cde	5,84 ± 0,55 a	0,60 ± 0,06 ABC
	0,6 %	0,01 ± 0,00 cd	4,23 ± 0,85 bcde	5,05 ± 0,85 a	0,51 ± 0,08 ABC
	0,8 %	0,00 ± 0,00 d	4,33 ± 0,56 cde	5,07 ± 0,54 a	0,57 ± 0,08 ABC
	1,0 %	0,00 ± 0,00 d	3,95 ± 0,67 cde	4,92 ± 0,58 a	0,51 ± 0,05 BC
Succinat	0,2 %	0,02 ± 0,00 ab	9,75 ± 0,24 ab	6,28 ± 0,34 a	1,00 ± 0,02 AB
	0,4 %	0,02 ± 0,00 a	10,02 ± 0,1 ab	4,29 ± 0,18 a	0,80 ± 0,02 ABC
	0,6 %	0,02 ± 0,00 a	9,74 ± 1,75 ab	5,81 ± 1,70 a	1,06 ± 0,16 A
	0,8 %	0,01 ± 0,00 abc	7,98 ± 1,74 abc	3,06 ± 0,31 a	0,78 ± 0,19 ABC
	1,0 %	0,02 ± 0,00 ab	10,48 ± 0,45 a	3,71 ± 0,21 a	0,80 ± 0,06 ABC
Citrat	0,2 %	0,00 ± 0,00 d	2,24 ± 1,29 de	2,94 ± 1,45 a	0,33 ± 0,09 C
	0,4 %	0,00	0,09	0,11	0,01
	0,6 %	-	-	-	-
	0,8 %	-	-	-	-
	1,0 %	-	-	-	-

Tabelle 7 zeigt die insgesamt ausgewaschenen Mengen an Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium während der zehn Perkolationsdurchgänge. In den Succinat-Varianten wurde ein Großteil des verwendeten Natriums (11,62 mmol 100 g⁻¹ Boden), zwischen 7,98 und 10,48 mmol 100 g⁻¹ Boden, ausgewaschen. In den Acetat-Varianten und der natriumreichen Kontrolle betrug die Menge zwischen 3,24 und 6,11 mmol Na 100 g⁻¹ Boden. Diese Menge unterschied sich signifikant von allen fünf Stufen des Succinats. Beim Calcium hingegen gab es keinen signifikanten Einfluss des organischen Anions auf die ausgetragene Fracht. Die ausgewaschenen Mengen an Kalium können als vernachlässigbar gering eingestuft werden.

3.1.6 Gesamtfracht organischer Anionen im Perkolat

Tabelle 8: Gesamtmenge der organischen Anionen aus zehn Perkolationsdurchgängen. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorische ANOVA).

		Gehalt (mg Lysimeter ⁻¹)	
Kontrolle	ohne	0,0	
	ESP 6,6	0,0	
Acetat	0,2 %	-	
	0,4 %	1529,35	N/A
	0,6 %	1658,18	N/A
	0,8 %	1202,59	N/A
	1,0 %	2670,10	N/A
Succinat	0,2 %	721,00 ± 220,29	C
	0,4 %	1845,96 ± 242,20	B
	0,6 %	3386,72 ± 121,20	A
	0,8 %	4021,21 ± 321,71	A
	1,0 %	5032,81 ± 315,84	A

Die Menge an organischen Anionen, die während der zehn Perkolationsdurchgänge ins Perkolat verlagert wurden, wird in Tabelle 8 dargestellt. Die Gesamtfracht an organischen Anionen stieg mit zunehmender Konzentration von Succinat im Versuchsboden. So wurden in der Stufe mit 0,2 %-Succinat 41 % des applizierten Succinats (721 mg) ausgewaschen, während in der höchsten Stufe bis zu 58 % des Succinats (5032 mg) ausgetragen wurden. Die erheblichen Standardfehler lassen sich durch das Fehlen von Perkolaten in einigen Durchgängen sowie durch eine

höhere Varianz innerhalb der vier biologischen Wiederholungen erklären. Diese Varianz ist auf die Bildung schwerlöslicher Salze zurückzuführen und spiegelt sich in einer reduzierten Calciumaktivität im Perkolat wider (Tab. 9).

Da der Stichprobenumfang mit je einer biologischen Wiederholung nicht ausreichend war, konnten für die Acetat-Varianten im Bereich von 0,4 % bis 1 % keine statistischen Tests durchgeführt werden. Dennoch zeigte sich ein Austrag von 1529 mg Acetat in der 0,4 %-Acetat-Stufe im Vergleich zu 2670 mg Acetat in der höchsten Acetat-Stufe in das Perkolat.

3.1.7 Calciumaktivität in den Perkolaten

Tabelle 9: Konzentration der Calciumaktivität [mmol L^{-1}] in den Perkolaten des ersten und zweiten Perkolationsdurchgangs. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorielle ANOVA).

		Calciumaktivität [mmol L^{-1}]			
		1. DG		2. DG	
Kontrolle	ohne	19,00 ± 1,04	D	19,48 ± 0,53	B
	ESP 6,6	N/A		N/A	
Succinat	0,2 %	33,66 ± 0,38	A	26,92 ± 2,28	B
	0,4 %	31,09 ± 0,45	AB	24,29 ± 0,55	B
	0,6 %	29,00 ± 0,18	BC	24,75 ± 0,21	B
	0,8 %	N/A		25,14 ± 0,06	B
	1,0 %	26,96 ± 0,02	C	25,44 ± 0,07	B

Die Calciumaktivität in den Perkolaten des ersten und zweiten Perkolationsdurchgangs wird in Tabelle 9 dargestellt. Für die Acetat- und Citrat-Varianten konnten aufgrund des geringen Probenvolumens keine Messungen der Calciumaktivität durchgeführt werden. Die Aktivität des Calciums nahm im ersten Durchgang mit zunehmender Konzentration an Succinat signifikant ab und unterschied sich von der salzarmen Kontrolle. Im zweiten Perkolationsdurchgang bestanden keine Unterschiede in der Calciumaktivität zwischen den fünf Konzentrationsstufen.

3.2 Inkubationsversuch mit Acetat, Succinat und Citrat

Im folgenden Teilkapitel werden die Ergebnisse des Inkubationsversuchs mit den organischen Anionen Acetat, Succinat und Citrat vorgestellt. Es werden die Anteile an austauschbaren Kationen an der KAK_{pot} , die Calciumaktivität, die elektrische Leitfähigkeit sowie die Konzentration der organischen Anionen im Perkolat anhand von Abbildungen und Tabellen dargestellt.

3.2.1 Potenzielle Kationenaustauschkapazität nach MEHLICH

Tabelle 10: Prozentuale Anteile an Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium an der potenziellen Kationenaustauschkapazität. Statistisch signifikante Unterschiede innerhalb einer Gruppe sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorielle ANOVA). Unterschiede zwischen den Gruppen werden durch Klammern gekennzeichnet.

		Konzentration (%)		
		Acetat (%)	Succinat (%)	Citrat (%)
Kalium (EPP)	Kon. ESP 6,6	1,68 ± 0,08 a	1,68 ± 0,08 a	1,68 ± 0,08 a
	0,2	1,77 ± 0,01 a	1,75 ± 0,01 a	1,71 ± 0,09 a
	0,4	1,52 ± 0,07 a	1,83 ± 0,04 a	1,79 ± 0,11 a
	0,6	1,60 ± 0,07 a	1,64 ± 0,06 a	1,69 ± 0,09 a
	0,8	1,75 ± 0,08 a	1,69 ± 0,19 a	1,56 ± 0,06 a
	1,0	1,69 ± 0,03 a	1,71 ± 0,09 a	1,64 ± 0,01 a
Natrium (ESP)	Kon. ESP 6,6	7,07 ± 0,12 A	7,07 ± 0,12 A	7,04 ± 0,12 A
	0,2	6,86 ± 0,32 A	6,81 ± 0,22 A	7,04 ± 0,12 A
	0,4	6,92 ± 0,42 A	6,79 ± 0,33 A	7,85 ± 0,27 A
	0,6	7,36 ± 0,16 A	7,01 ± 0,39 A	10,91 ± 0,54 B
	0,8	7,60 ± 0,06 A	7,10 ± 0,43 A	13,93 ± 0,53 C
	1,0	7,47 ± 0,14 A	6,94 ± 0,30 A	17,61 ± 0,54 D
Calcium (ECP)	Kon. ESP 6,6	84,84 ± 0,31 a	84,84 ± 0,31 a	84,84 ± 0,31 a
	0,2	85,08 ± 0,10 a	84,86 ± 0,50 a	84,64 ± 0,46 a
	0,4	83,51 ± 1,07 a	85,08 ± 0,25 a	83,76 ± 0,17 a
	0,6	84,73 ± 0,24 a	84,98 ± 0,19 a	80,90 ± 0,44 b
	0,8	83,94 ± 0,26 a	84,76 ± 0,50 a	78,94 ± 0,34 b
	1,0	84,61 ± 0,36 a	84,91 ± 0,24 a	74,89 ± 0,23 b
Magnesium (EMP)	Kon. ESP 6,6	6,41 ± 0,32 A	6,41 ± 0,32 A	6,41 ± 0,32 A
	0,2	6,29 ± 0,26 A	6,59 ± 0,31 A	6,61 ± 0,48 AB
	0,4	8,05 ± 1,36 A	6,30 ± 0,14 A	6,60 ± 0,24 AB
	0,6	6,31 ± 0,34 A	6,36 ± 0,24 A	6,49 ± 0,20 AB
	0,8	6,71 ± 0,20 A	6,44 ± 0,22 A	5,56 ± 0,19 B
	1,0	6,23 ± 0,25 A	6,44 ± 0,03 A	5,86 ± 0,32 B

Die Tabelle 10 zeigt die prozentualen Anteile von Kalium, Natrium, Magnesium und Calcium an der potenziellen Kationenaustauschkapazität. In allen Acetat-Varianten wurde der angestrebte ESP-Wert von 6,6 erreicht, ohne dass signifikante Unterschiede zwischen den fünf Konzentrationsstufen festgestellt wurden. Auch hinsichtlich des Calcium-, Kalium- und Magnesiumanteils zeigten die Acetat-Behandlungen keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zur Kontrolle (ESP 6,6). Dieselbe Beobachtung wurde in allen Succinat-Varianten festgestellt.

Die Zugabe von Citrat hingegen beeinflusste die Anteile von Natrium, Calcium und Magnesium an der KAKpot signifikant. Der Natriumanteil erhöhte sich signifikant mit steigender Citrat-Konzentration von 0,2 % bis 1 %. In der 0,2 %-Citrat-Variante lag der Natriumanteil bei 7,04 %, während er in der höchsten Citrat-Konzentration 17,61 % erreichte. Dieser Anstieg wirkte sich direkt auf das Perkolationsverhalten im Boden aus.

Darüber hinaus unterschieden sich die Citrat-Behandlungen signifikant von den Acetat- und Succinat-Behandlungen im Hinblick auf die Anteile an Calcium, Magnesium und Natrium.

3.2.2 Elektrische Leitfähigkeit im Bodensättigungsextrakt vor und nach Beendigung des Perkulationsversuchs

Tabelle 11: Elektrische Leitfähigkeit (EC) im Bodensättigungsextrakt vor und nach der Perkulation sowie pH-Wert im Boden. Angabe in dS m^{-1} .

ESP	oA	Konzentration (%)	$\text{EC}_{\text{e,(vor)}}$ (dS m^{-1})	$\text{EC}_{\text{e,(nach)}}$ (dS m^{-1})	pH
Kontrolle	ohne	-	16,15 ± 0,40 g	0,14 ± 0,01 C	6,8 ± 0,01 h
ESP 6,6	ohne	-	45,07 ± 2,00 a	4,01 ± 0,76 AC	7,0 ± 0,14 g
	Acetat	0,2	45,77 ± 1,15 a	5,63 ± 2,76 AC	7,5 ± 0,17 f
		0,4	40,67 ± 0,15 ab	4,45 ± 1,45 AC	7,7 ± 0,01 def
		0,6	37,27 ± 0,49 ad	4,54 ± 1,26 AC	7,7 ± 0,01 cdef
		0,8	34,10 ± 0,35 ad	3,70 ± 0,42 AC	7,7 ± 0,01 cde
		1,0	31,80 ± 0,40 bd	5,09 ± 0,96 AC	7,8 ± 0,01 cde
	Succinat	0,2	42,43 ± 0,58 ab	2,60 ± 2,26 C	7,6 ± 0,01 ef
		0,4	39,10 ± 1,22 abc	0,27 ± 0,02 C	7,7 ± 0,01 cde
		0,6	34,97 ± 0,82 ad	0,24 ± 0,01 C	7,8 ± 0,01 cde
		0,8	30,87 ± 0,03 cd	0,32 ± 0,08 C	7,9 ± 0,01 cd
		1,0	26,93 ± 0,43 d	1,64 ± 1,08 C	7,8 ± 0,01 c
	Citrat	0,2	42,47 ± 0,79 abc	7,53 ± 0,69 A	7,6 ± 0,02 def
		0,4	37,30 ± 0,36 d	17,34 ± 4,29 B	7,8 ± 0,02 cde
		0,6	31,0 ± 0,42 e	11,88 ± 2,56 B	7,9 ± 0,02 c
		0,8	24,07 ± 0,83 ef	13,28 ± 2,55 B	8,3 ± 0,02 b
1,0		17,68 ± 0,18 fg	10,14 ± 0,48 B	8,8 ± 0,02 a	

Die Tabelle 11 präsentiert die elektrische Leitfähigkeit zu Beginn und nach Abschluss des Perkulationsversuchs im Bodensättigungsextrakt. Die elektrische Leitfähigkeit der Kontrolle vor Perkulation betrug $16,15 \text{ dS m}^{-1}$ und ist somit im stark salinen Bereich einzuordnen. Die elektrische Leitfähigkeit der Kontrolle ESP 6,6 sowie der

Acetat-, Succinat- und Citrat-Behandlungen betragen in der niedrigsten Stufe von 0,2 % 45 dS m⁻¹. Mit steigender Konzentration an organischem Anion nahm die elektrische Leitfähigkeit sukzessive ab und betrug dabei in der höchsten Citrat-Stufe nur mehr 17,68 dS m⁻¹. Nach der Perkolation war die elektrische Leitfähigkeit der beiden Kontrollen sowie aller Acetat- und Succinat-Behandlungen unter 6 dS m⁻¹ gefallen. Sie ist damit dem schwach salinen bzw. nicht salinen Bereich einzuordnen. Im Gegensatz dazu bewegte sich die elektrische Leitfähigkeit in den Citrat-Behandlungen zwischen 7,5 und 10,14 dS m⁻¹ und ist damit als salzreich einzustufen.

Die pH-Werte der drei Behandlungen im wässrigen Milieu unterschieden sich signifikant voneinander. Die beiden Kontrollen wiesen mit 6 und 7 die niedrigsten pH-Werte auf und blieben im neutralen bzw. leicht basischen Bereich. Mit der Zugabe von organischem Anion stieg der pH-Wert, wobei in den Citrat-Varianten der Höchstwert erreicht wurde. In der 1 %-Variante dieser Gruppe lag der pH-Wert bei 9 und unterschied sich signifikant von allen anderen Citrat-Varianten.

3.3 Perkulations- und Inkubationsversuche mit Humat und Succinat

Im Kapitel 3.3 werden die Ergebnisse des Perkulations- und Inkubationsversuchs mit den Anionen der Dicarbonsäuren Bernsteinsäure und Huminsäure vorgestellt. Analog zum Kapitel 3.1 werden zunächst die Ergebnisse des Perkulationsversuchs vorgestellt, gefolgt von den Ergebnissen des Inkubationsversuchs.

3.3.1 Succinat – Volumen und Trübung des Perkolats

Die Perkolatvolumina der Succinat-Varianten sowie der beiden Kontrollen zeigten eine sukzessive Abnahme im Verlauf der zehn Perkolationszyklen (Abb. 9a). Die Perkolatvolumina der höheren Succinat-Konzentrationen (0,6 % bis 1,0 %) unterschieden sich signifikant von der natriumreichen Kontrolle (ESP 6,6) und waren vergleichbar mit denen der salzfreien Kontrolle (100 bis 130 mL). Im Gegensatz dazu wiesen die Perkolatvolumina der niedrigeren Succinat-Stufen (0,2 % und 0,4 %) keine signifikanten Unterschiede zur salzreichen Kontrolle (ESP 6,6) auf und betragen durchschnittlich 50 mL.

Die Trübung der Perkolate in den Succinat-Behandlungen, während der ersten beiden Perkolationszyklen unterschied sich signifikant von der Trübung der beiden Kontrollen (sowohl ohne Salze als auch mit ESP 6,6) (Abb. 9b). In den nachfolgenden Perkolationszyklen konnte ausschließlich in den beiden Succinat-Stufen 0,4 % und 0,6 % ein sukzessiver Anstieg in der Trübung festgestellt werden, der sich signifikant von allen anderen Behandlungen unterschied. Die Ergebnisse sind mit denen des ersten Perkolationsversuchs vergleichbar und somit reproduzierbar.

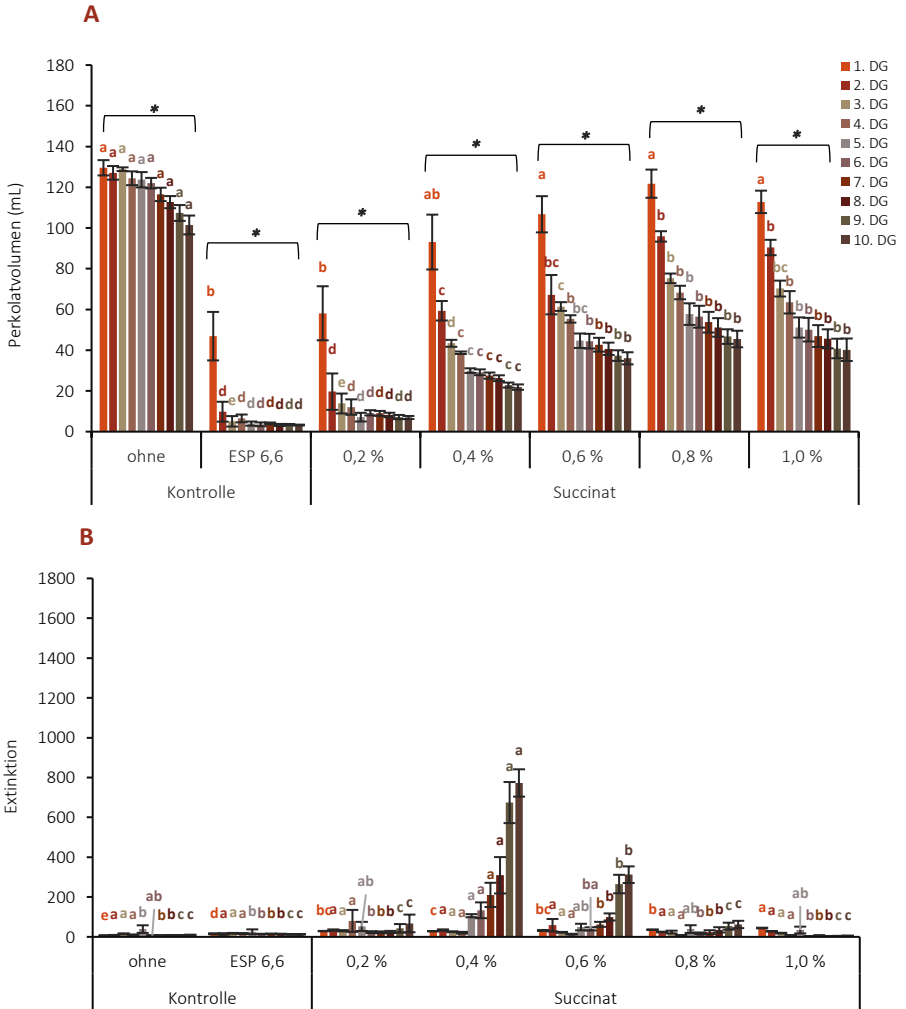


Abbildung 9: Einfluss der Succinat-Behandlung (0,2 % bis 1,0 %) auf das Volumen (a) und Trübung (b) der 24 h-Perkolate unter salinen, natriumreichen Versuchsbedingungen. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorische ANOVA). Signifikante Unterschiede innerhalb der zehn Perkolationsdurchgänge einer Variante sind mit „*“ gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorische ANOVA).

3.3.2 Humat – Volumen und Trübung der Perkolate

In der nachfolgenden Abbildung 10a wird die Perkolation der Humat-Varianten und die Kontrollen innerhalb der zehn Perkulationsdurchgänge veranschaulicht. Es zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen der salzfreien Kontrolle und der Kontrolle mit einem ESP-Wert von 6,6 sowie den Humat-Behandlungen. Die Perkolatvolumina nahmen mit jedem weiteren Perkulationsdurchgang sukzessive ab. Im zehnten Perkulationsdurchgang betrug das Volumen im Vergleich zum ersten Durchgang nur ein Drittel bis zu einem Zehntel dessen.

Die Trübung der Perkolate aller Humat-Varianten unterschied sich signifikant von der Kontrolle ohne Salze (Abb. 10b). Die Humat-Stufen 0,6 %, 0,8 % und 1,0 % unterschieden sich signifikant von der salzreichen Kontrolle (ESP 6,6). Wohingegen in den niedrigeren Stufen (0,2 % und 0,4 %) die Trübung vergleichbar mit der salzreichen Kontrolle war.

Über die zehn Perkulationsdurchgänge nahm die Trübung in den Stufen 0,6 % bis 1,0 % Humat stetig zu, was auf eine mögliche strukturbeeinträchtigende Wirkung des Humats hindeutet.

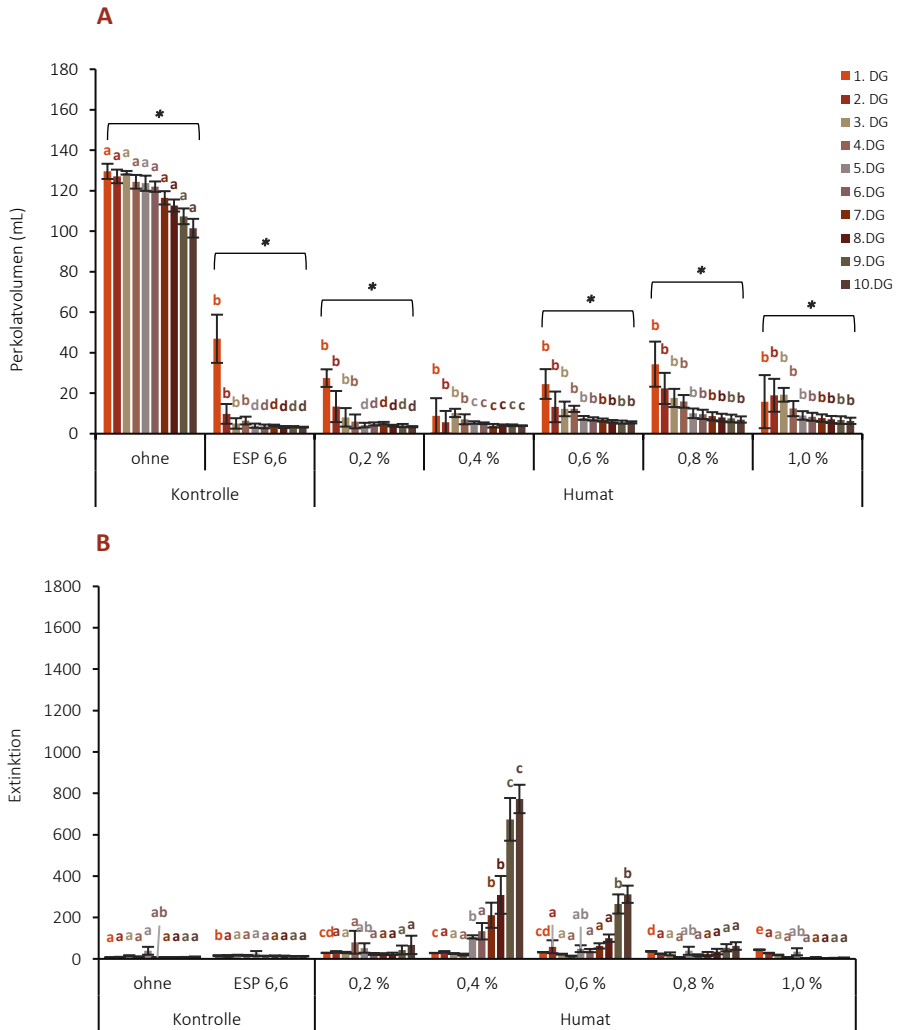


Abbildung 10: Einfluss der Humat-Behandlung (0,2 % bis 1,0 %) auf das Volumen (a) und Trübung (b) der 24 h-Perkolate unter salinen, natriumreichen Versuchsbedingungen. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorielles ANOVA). Signifikante Unterschiede innerhalb der zehn Perkolationsdurchgänge einer Variante sind mit „*“ gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorielles ANOVA).

3.3.3 Kumuliertes Perkolatvolumen nach Humat- und Succinat-Applikation

Das Gesamtperkolatvolumen der natriumreichen Kontrolle unterschied sich signifikant von der Kontrolle ohne Salze und war vergleichbar mit der niedrigsten Succinat-Stufe (Abb. 11). Des Weiteren zeigte sich, dass alle fünf Humat-Stufen keinen signifikanten Unterschied zur Kontrolle ESP 6,6 aufwiesen. Im Gegensatz dazu war das Gesamtperkolatvolumen der Succinat-Varianten von 0,4 % bis 1 % signifikant höher als das der natriumreichen Kontrolle.

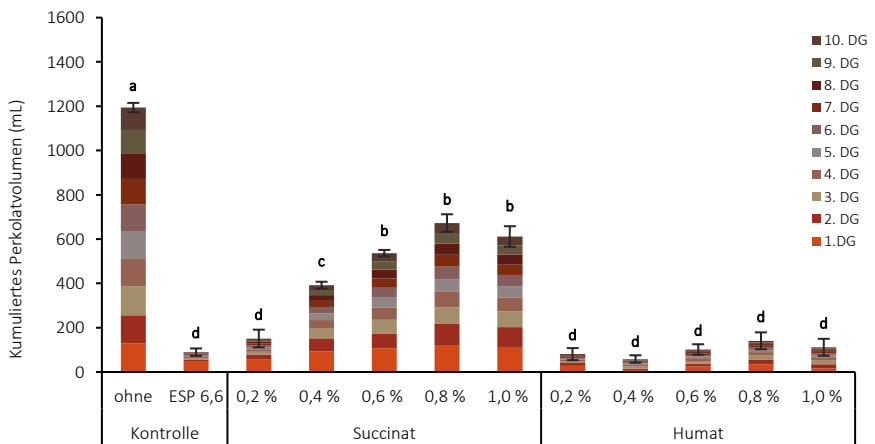


Abbildung 11: Kumuliertes Perkolatvolumen der Behandlungen mit den organischen Anionen Succinat und Humat aus zehn Perkolationsdurchgängen. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorielles ANOVA).

3.3.4 Gesamtmenge der ausgewaschenen Kationen

Tabelle 12: Gesamtmenge der ausgewaschenen Kationen Kalium, Natrium, Magnesium und Calcium aus zehn Perkolationsdurchgängen. Insgesamt wurden 11,62 mmol Na 100 g⁻¹ Boden in den natriumreichen Varianten eingewogen. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet (p < 0,05, einfaktorielle ANOVA).

		K	Na	Ca	Mg
		mmol 100 g ⁻¹ Boden			
Kontrolle	ohne	0,006 ± 0,000 bde	0,02 ± 0,00 d	5,36 ± 0,19 a	0,44 ± 0,02 <i>bc</i>
	ESP 6,6	0,005 ± 0,001 de	3,47 ± 1,15 <i>cd</i>	4,54 ± 1,38 a	0,35 ± 0,11 <i>c</i>
Succinat	0,2 %	0,007 ± 0,002 ade	6,19 ± 1,60 <i>bc</i>	5,60 ± 1,02 a	0,53 ± 0,11 <i>ac</i>
	0,4 %	0,013 ± 0,001 a	8,18 ± 1,83 <i>ab</i>	4,58 ± 0,63 a	0,66 ± 0,08 <i>ac</i>
	0,6 %	0,013 ± 0,001 abc	11,27 ± 0,25 <i>a</i>	4,57 ± 0,10 a	0,80 ± 0,02 <i>ab</i>
	0,8 %	0,011 ± 0,001 ad	11,64 ± 0,28 <i>a</i>	3,83 ± 0,11 a	0,90 ± 0,10 <i>a</i>
	1,0 %	0,013 ± 0,001 ab	11,54 ± 0,17 <i>a</i>	3,91 ± 0,22 a	0,90 ± 0,03 <i>a</i>
Humat	0,2 %	0,006 ± 0,002 bde	3,60 ± 1,21 <i>bd</i>	5,40 ± 1,40 a	0,42 ± 0,12 <i>bc</i>
	0,4 %	0,003 ± 0,001 e	1,92 ± 0,32 <i>cd</i>	3,55 ± 0,58 a	0,26 ± 0,04 <i>c</i>
	0,6 %	0,005 ± 0,001 cde	2,62 ± 0,52 <i>cd</i>	4,93 ± 0,75 a	0,42 ± 0,07 <i>bc</i>
	0,8 %	0,007 ± 0,002 ade	2,30 ± 0,41 <i>cd</i>	4,64 ± 0,61 a	0,41 ± 0,06 <i>bc</i>
	1,0 %	0,004 ± 0,002 de	0,96 ± 0,32 <i>d</i>	2,49 ± 0,83 a	0,22 ± 0,07 <i>c</i>

In Tabelle 12 ist die Gesamtmenge an ausgewaschenen Kationen Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ und K⁺ in mmol 100 g⁻¹ Boden, die innerhalb der zehn Perkolationsdurchgänge ausgetragen wurde, dargestellt. Insgesamt wurden in allen Behandlungen 11,62 mmol Na 100 g⁻¹ Boden eingewogen. In den 0,6 %, 0,8 % und 1,0 %-Succinat-Varianten konnte das gesamte eingesetzte Natrium von den Austauschern desorbiert und ausgewaschen werden, wohingegen in den Varianten 0,2 % und

0,4 %-Succinat sowie der natriumreichen Kontrolle zwischen 25 % bis 70 % des eingesetzten Natriums ins Perkolat verlagert wurden. Mit steigender Konzentration an Succinat nahm die Menge an ausgewaschenem Natrium zu, während in den Humat-Behandlungen ein konträrer Trend festgestellt werden konnte. Die ausgewaschene Fracht an Calcium in den Succinat- und Humat-Behandlungen nahm mit steigender Konzentration an organischem Anion tendenziell ab. Die Mengen an Kalium und Magnesium waren vernachlässigbar gering, und betragen im Schnitt 0,1 bzw. 0,6 mmol 100 g⁻¹ Boden.

3.3.5 Gesamtfracht der organischen Anionen Succinat und Humat im Perkolat

Tabelle 13: Gesamtmenge der organischen Anionen aus zehn Perkolationsdurchgängen. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorielle ANOVA).

		Gehalt (mg Lysimeter ⁻¹)		
Kontrolle	ohne	-		
	ESP 6,6	-		
Succinat	0,2 %	348,51 ± 240,87		B
	0,4 %	1624,03 ± 62,73		B
	0,6 %	2689,31 ± 148,17		AB
	0,8 %	3293,00 ± 608,48		AB
	1,0 %	5050,00 ± 1362,89		A
Humat	0,2 %	N/A		
	0,4 %	N/A		
	0,6 %	N/A		
	0,8 %	N/A		
	1,0 %	N/A		

Die Gesamtfracht an Succinat und Humat, die während der zehn Perkolationsdurchgänge ins Perkolat verlagert wurde, ist in Tabelle 13 dargestellt. Für die Perkolate mit Humat lagen keine Messdaten vor, da die verwendete HPLC-Methode nicht geeignet war. Mit steigender Konzentration an organischem Anion im Versuchsboden nahm die Gesamtfracht an Succinat im Perkolat zu. Die Frachten in den beiden niedrigsten Stufen von 0,2 % und 0,4 % unterschieden sich signifikant von der 1 %-Stufe. In diesem Fall war die Fracht von Succinat mit 5050 mg um das

15-fache höher als in den niedrigsten Stufen. Die erheblichen Standardfehler sind auf fehlende Perkolate in einigen Durchgängen zurückzuführen.

3.3.6 Calciumaktivität in den Perkolaten

Tabelle 14: Calciumaktivität [mmol L^{-1}] in den Perkolaten des ersten Perkolationsdurchgangs. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Behandlungen sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorische ANOVA).

Calciumaktivität [mmol L^{-1}]			
Kontrolle	ohne	$27,73 \pm 0,43$	A
	ESP 6,6	-	
Succinat	0,2 %	$31,23 \pm 0,00$	A
	0,4 %	$29,43 \pm 0,50$	A
	0,6 %	$24,50 \pm 1,43$	AB
	0,8 %	$24,70 \pm 0,99$	AB
	1,0 %	$22,26 \pm 1,22$	B
Humat	0,2 %	N/A	
	0,4 %	N/A	
	0,6 %	N/A	
	0,8 %	N/A	
	1,0 %	N/A	

Die Calciumaktivität in den Perkolaten wurde mithilfe einer ionenselektiven Elektrode ermittelt. In den Succinat-Varianten des ersten Perkolationsdurchgangs zeigte die Konzentration die Calciumaktivität einen abnehmenden Trend bei

steigender Succinat-Konzentration. So belief sich die Calciumkonzentration in der 1,0 %-Succinat-Stufe auf $22,2 \text{ mmol L}^{-1}$, im Vergleich zu $31,23 \text{ mmol L}^{-1}$ in der 0,2 %-Succinat-Variante (Tab. 14). Die Calciumaktivität der 1,0 %-Succinat-Stufe unterschied sich signifikant im Vergleich zur Kontrolle sowie zu den beiden niedrigsten Succinat-Stufen (0,2 % und 0,4 %). Für die Humat-Varianten konnten aufgrund des geringen Probenvolumens keine Ergebnisse generiert werden.

3.3.7 Inkubationsversuch mit den Anionen Succinat und Humat

Im folgenden Teilkapitel werden die Ergebnisse des Inkubationsversuchs mit den organischen Anionen Succinat und Humat vorgestellt. Es werden die Anteile an austauschbaren Kationen an der KAK_{pot} , die Calciumaktivität, die elektrische Leitfähigkeit sowie die Konzentration der organischen Anionen im Perkolat anhand von Diagrammen und Tabellen dargestellt.

3.3.7.1 Potenzielle Kationenaustauschkapazität nach Mehlich

Tabelle 15: Prozentuale Anteile an Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium an der potenziellen Kationenaustauschkapazität. Statistisch signifikante Unterschiede innerhalb einer Gruppe sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorielle ANOVA). Unterschiede zwischen den Gruppen werden durch Klammern gekennzeichnet.

	Konzentration (%)	Succinat (%)		Humat (%)	
Kalium (EPP)	Kon. ESP 6,6	2,02 ± 0,03 a	A	2,02 ± 0,03 a	A
	0,2	2,07 ± 0,03 a		2,04 ± 0,16 a	
	0,4	1,97 ± 0,15 a		1,87 ± 0,02 a	
	0,6	1,91 ± 0,05 a		1,79 ± 0,04 a	
	0,8	1,94 ± 0,06 a		1,79 ± 0,02 a	
	1,0	1,96 ± 0,08 a		1,77 ± 0,02 a	
Natrium (ESP)	Kon. ESP 6,6	6,31 ± 0,10 A	A	6,31 ± 0,10 A	B
	0,2	6,47 ± 0,13 A		5,60 ± 0,07 B	
	0,4	6,03 ± 0,33 A		4,47 ± 0,11 C	
	0,6	6,57 ± 0,54 A		3,61 ± 0,05 D	
	0,8	6,70 ± 0,14 A		2,73 ± 0,01 E	
	1,0	7,22 ± 0,12 A		2,19 ± 0,05 F	
Calcium (ECP)	Kon. ESP 6,6	84,54 ± 0,24 a	B	84,54 ± 0,24 b	A
	0,2	84,47 ± 0,11 a		86,08 ± 0,13 b	
	0,4	85,53 ± 0,89 a		87,24 ± 0,20 ab	
	0,6	85,00 ± 0,72 a		87,87 ± 0,23 a	
	0,8	84,98 ± 0,05 a		88,43 ± 0,21 a	
	1,0	84,50 ± 0,41 a		88,73 ± 0,10 a	
Magnesium (EMP)	Kon. ESP 6,6	7,13 ± 0,12 A	B	7,13 ± 0,12 AB	A
	0,2	6,99 ± 0,05 A		6,28 ± 0,04 C	
	0,4	6,47 ± 0,44 A		6,42 ± 0,12 C	
	0,6	6,53 ± 0,14 A		6,73 ± 0,17 BC	
	0,8	6,38 ± 0,16 A		7,04 ± 0,22 BC	
	1,0	6,33 ± 0,26 A		7,31 ± 0,05 AB	

Der Anteil an Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium an der potenziellen Kationenaustauschkapazität der Varianten mit Succinat und Humat wird in der Tabelle 15 dargestellt. In allen Succinat-Behandlungen konnte der angestrebte ESP von 6,6 eingestellt werden. In den Anteilen an Kalium, Calcium und Magnesium an der KAK_{pot} unterschieden sich die fünf Succinat-Stufen nicht von der natriumreichen Kontrolle.

In den Humat-Behandlungen hingegen konnte nur in der niedrigsten Stufe von 0,2 %-Humat ein ESP von 6 erzielt werden. Die Zugabe von Humat hatte einen signifikanten Einfluss auf die Anteile an Natrium, Calcium und Magnesium an der KAK_{pot} . Mit steigender Humat-Zugabe nahm der Anteil an Magnesium und Calcium an der KAK_{pot} sukzessive zu, während der Natriumanteil sich gegenteilig verhielt.

3.3.7.2 Elektrische Leitfähigkeit im Bodensättigungsextrakt und pH-Wert im Boden

Tabelle 16: Elektrische Leitfähigkeit (EC) im Bodensättigungsextrakt vor und nach Beendigung des Perkolationsversuchs, sowie pH-Wert im Boden. Angabe in dS m^{-1} .

ESP	oA	Konzentration (%)	$\text{EC}_{e,(\text{vor})}$ (dS m^{-1})	$\text{EC}_{e,(\text{nach})}$ (dS m^{-1})	pH
Kontrolle	ohne	-	15,44 ± 0,08 i	0,13 ± 0,01 b	6,8 ± 0,1 A
ESP 6,6	ohne	-	44,07 ± 0,38 a	10,34 ± 3,46 a	6,9 ± 0,2 BC
	Succinat	0,2	40,43 ± 0,28 b	2,27 ± 1,66 ab	7,2 ± 0,0 AB
		0,4	36,47 ± 0,23 c	0,21 ± 0,03 ab	7,4 ± 0,0 AB
		0,6	33,37 ± 0,19 d	0,18 ± 0,01 ab	7,4 ± 0,0 A
		0,8	29,70 ± 0,06 e	0,14 ± 0,01 b	7,5 ± 0,0 A
		1,0	26,00 ± 0,20 f	0,15 ± 0,01 b	7,5 ± 0,1 A
	Humat	0,2	39,87 ± 0,57 b	7,00 ± 3,74 b	6,7 ± 0,1 BC
		0,4	33,73 ± 0,15 d	4,05 ± 1,71 ab	6,8 ± 0,0 BC
		0,6	28,47 ± 0,12 e	1,57 ± 0,80 ab	6,8 ± 0,0 C
		0,8	23,17 ± 0,23 g	1,15 ± 0,74 ab	6,8 ± 0,0 BC
		1,0	17,15 ± 0,44 h	0,51 ± 0,06 ab	7,0 ± 0,0 BC

Die Tabelle 16 zeigt die elektrische Leitfähigkeit (dS m^{-1}) der Succinat- und Humat-Behandlungen sowie der beiden Kontrollen (ohne Salze und ESP 6,6) im Bodensättigungsextrakt. Sowohl bei den Succinat-Behandlungen als auch den Humat-Behandlungen nahmen mit einer zunehmenden Konzentration an organischem Anion die elektrischen Leitfähigkeiten sukzessive ab und betragen in der höchsten Stufe nur noch $26,00 \text{ dS m}^{-1}$ bei Succinat und $17,15 \text{ dS m}^{-1}$ bei Humat, wohingegen in der niedrigsten Stufe der Wert bei $40,00 \text{ dS m}^{-1}$ lag. Nach Beendigung des Perkolationsversuchs war die elektrische Leitfähigkeit der beiden Kontrollen und der Succinat-Behandlungen vergleichbar mit denen aus dem Perkolationsversuch

und lag unter 4 dS m^{-1} . Daher werden die Böden dieser Varianten als nicht salin eingestuft. Die elektrische Leitfähigkeit der Humat-Varianten hingegen war in den Konzentrationsstufen 0,2 % und 0,4 % mit Werten zwischen 4 und 7 dS m^{-1} als salin einzustufen.

Die Zugabe von Succinat führte zu einer signifikanten und ansteigenden Veränderung des pH-Werts des Bodens. Alle Varianten mit Succinat wiesen statistisch signifikante Unterschiede im Vergleich zur Kontrolle ohne Salze auf, und in den Varianten von 0,6 % bis 1,0 %-Succinat unterschieden sie sich auch von der natriumreichen Kontrolle (ESP 6,6). Im Gegensatz dazu zeigte die Zugabe von Humat keinen messbaren Einfluss auf den pH-Wert. In diesem Fall lagen die pH-Werte im gleichen Bereich wie bei den beiden Kontrollen, sowohl mit als auch ohne Salzzugabe.

3.4 Perkulations- und Inkubationsversuche mit Tonmineralen

Im folgenden Teilkapitel werden die Ergebnisse des Perkulations- und Inkubationsversuchs zu dem Einfluss des Gehalts und der Art der Tonminerale auf die Bodenstruktur eines salinen, natriumreichen Unterbodens vorgestellt. Analog zum Teilkapitel 3.2 werden zuerst die Ergebnisse des Perkulationsversuchs gezeigt. Die Ergebnisse des Inkubationsversuchs folgen diesen.

3.4.1 Volumen und Trübung der Perkolate bei unterschiedlichem Tongehalt

Die Abbildung 12 veranschaulicht den Einfluss des Tongehalts auf das Perkulationsverhalten eines natriumreichen Unterbodens. Durch die Zugabe von Succinat zu einem natriumreichen Boden wurde eine deutliche Zunahme des Perkolatvolumens festgestellt, jedoch war diese Zunahme signifikant geringer im Vergleich zur Kontrollgruppe ohne Salzzusatz. In der höchsten Tonstufe von 40 % wurde unter Zugabe von Succinat eine Perkolatmenge ausgewaschen, die 100 % der WK_{max} entspricht, während in der salzarmen Kontrollgruppe die Perkolatmenge doppelt so hoch war. Sowohl in den Behandlungsgruppen der Kontrolle mit einem ESP von 6,6 als auch in denen mit Succinat zeigte sich ein rückläufiger Trend des Perkolatvolumens mit steigendem Tongehalt. In der Kontrollgruppe ohne Salzzusatz blieb das Perkolatvolumen konstant.

Die Zugabe von Succinat führte zu einer deutlichen Verringerung der Trübung und somit der Dispersion der Tonminerale in einem natriumreichen Boden. Die Trübung

war in etwa vergleichbar mit derjenigen in der Kontrollgruppe ohne Salzzusatz. In der natriumreichen Kontrollgruppe nahm die Trübung bei zunehmendem Tongehalt signifikant ab, und in den Varianten mit einem Tongehalt von 25 - 40 % war sie vergleichbar mit der Trübung in der Kontrollgruppe ohne Salze sowie derjenigen in der Succinat-Behandlung.

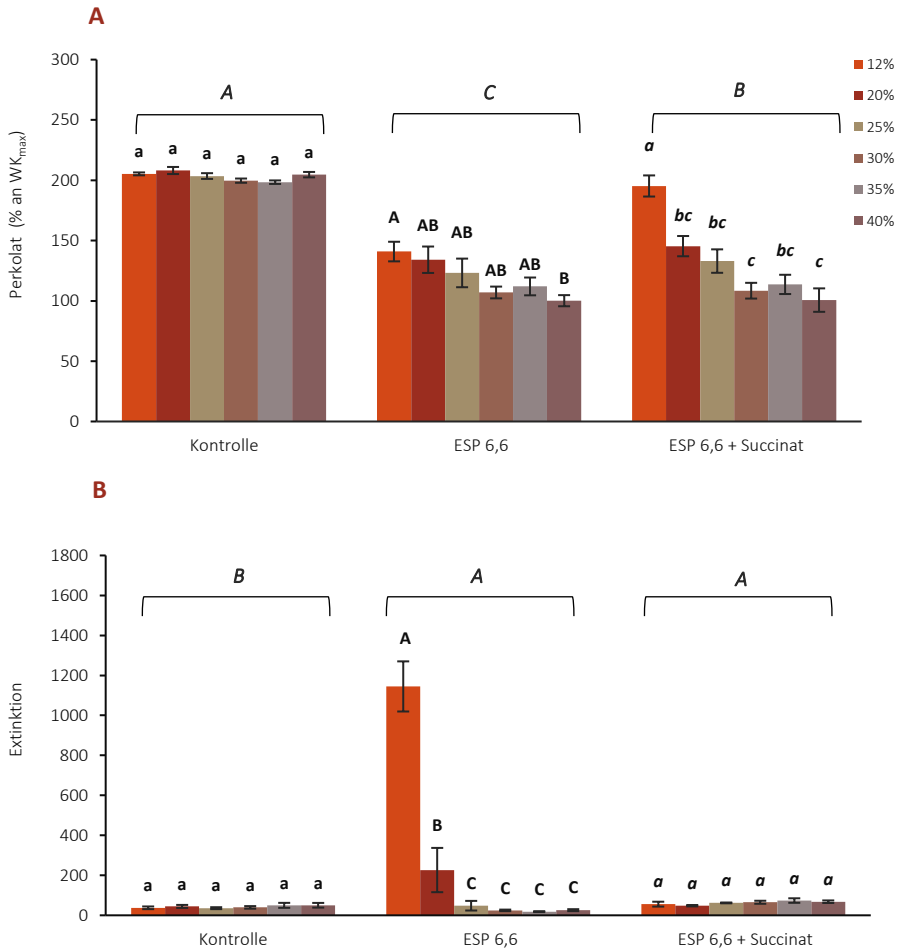


Abbildung 12: Einfluss des Tongehalts (12 % bis 40 %) sowie Succinat-Zugabe auf das Volumen (a) und Trübung (b) der 24 h-Perkolate unter salinen, natriumreichen Versuchsbedingungen. Statistisch signifikante Unterschiede innerhalb einer Gruppe sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorielles ANOVA). Unterschiede zwischen den Gruppen werden durch Klammern gezeigt.

3.4.2 Kumuliertes Perkolatvolumen

Die Abbildung 13 zeigt das Gesamtperkolatvolumen der drei Perkolationsdurchgänge für die einzelnen Varianten des Tonsteigerungsversuchs. Die Gesamtperkolatvolumen der Kontrolle ohne Salze unterschieden sich signifikant von der Kontrolle ESP 6,6 sowie den Succinat-Behandlungen. Innerhalb der salzarmen Kontrolle konnte kein Einfluss des Tongehalts auf das Perkolatvolumen festgestellt werden. Bei den beiden natriumreichen Varianten, Kontrolle ESP 6,6 und ESP 6,6 mit Succinat, konnte eine sukzessive Abnahme des Perkolatvolumens mit steigendem Tongehalt festgestellt werden. So betrug das Gesamtperkolatvolumen der Succinat-Behandlungen bei einem Tongehalt von 12 % noch 400 % an der WK_{\max} , bei einem Tongehalt von 40 % hingegen nur 200 % an der WK_{\max} .

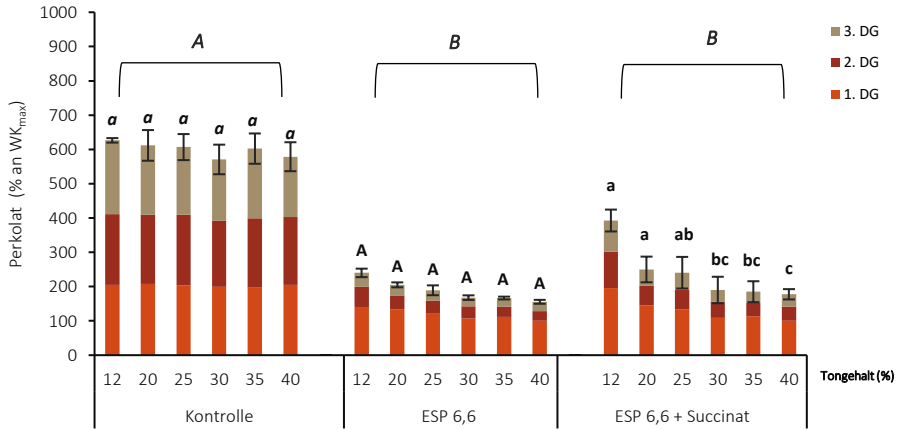


Abbildung 13: Kumuliertes Perkolatvolumen aus drei Perkolationsdurchgängen aller Behandlungen aus dem Perkolationsversuch zu Tongehalt und Tonmineralzusammensetzung. Statistisch signifikante Unterschiede innerhalb einer Gruppe sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorielles ANOVA). Unterschiede zwischen den Gruppen werden durch Klammern gekennzeichnet.

3.4.3 Menge der ausgewaschenen Kationen

Tabelle 17: Gesamtmenge der ausgewaschenen Kationen Kalium, Natrium, Magnesium und Calcium aus drei Perkolationsdurchgängen. Statistisch signifikante Unterschiede innerhalb einer Gruppe sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorielles ANOVA). Unterschiede zwischen den Gruppen werden durch Klammern gekennzeichnet.

	Tongehalt	Kontrolle	ESP 6,6	ESP 6,6 + org. Anion	
	%	mmol 100 g ⁻¹ Boden			
Kalium	12	0,014 ± 0,001 a	0,143 ± 0,006 a	0,032 ± 0,007 a	B
	20	0,051 ± 0,036 a	0,172 ± 0,033 a	0,025 ± 0,002 a	
	25	0,072 ± 0,058 a	0,040 ± 0,016 a	0,025 ± 0,002 a	
	30	0,128 ± 0,113 a	0,063 ± 0,022 a	0,023 ± 0,003 a	
	35	0,016 ± 0,003 a	0,093 ± 0,064 a	0,023 ± 0,004 a	
	40	0,130 ± 0,116 a	0,038 ± 0,005 a	0,023 ± 0,003 a	
Natrium	12	0,036 ± 0,005 A	11,162 ± 0,730 A	11,011 ± 0,120 A	A
	20	0,252 ± 0,181 A	11,542 ± 0,417 A	12,265 ± 0,610 A	
	25	0,458 ± 0,327 A	11,492 ± 0,428 A	13,292 ± 0,046 A	
	30	0,457 ± 0,368 A	12,088 ± 0,946 A	10,519 ± 2,012 A	
	35	0,084 ± 0,016 A	13,556 ± 0,188 A	13,923 ± 1,696 A	
	40	0,112 ± 0,013 A	11,093 ± 3,965 A	10,107 ± 2,435 A	
Calcium	12	5,933 ± 0,153 a	8,682 ± 0,308 a	6,927 ± 0,358 a	A
	20	5,471 ± 0,101 a	9,011 ± 0,290 a	7,580 ± 0,429 a	
	25	5,391 ± 0,125 a	9,460 ± 0,368 a	8,394 ± 1,571 a	
	30	5,035 ± 0,121 a	9,180 ± 0,673 a	10,255 ± 0,793 a	
	35	4,962 ± 0,483 a	11,320 ± 0,798 a	9,422 ± 1,223 a	
	40	4,781 ± 0,132 a	13,972 ± 1,840 a	10,498 ± 1,355 a	
Magnesium	12	0,565 ± 0,024 A	0,864 ± 0,039 A	0,882 ± 0,069 A	A
	20	0,483 ± 0,055 A	0,845 ± 0,050 A	0,810 ± 0,014 A	
	25	0,471 ± 0,054 A	0,798 ± 0,174 A	0,889 ± 0,141 A	
	30	0,416 ± 0,101 A	0,589 ± 0,046 A	0,758 ± 0,032 A	
	35	0,252 ± 0,068 A	0,671 ± 0,120 A	0,697 ± 0,050 A	
	40	0,365 ± 0,095 A	0,662 ± 0,080 A	0,672 ± 0,074 A	

Die Tabelle 17 zeigt die Menge der ausgewaschenen Kationen Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium in den drei Perkolationsdurchgängen des Tonsteigerungsversuchs. Bei allen vier Kationen gab es signifikante Unterschiede

zwischen der Kontrolle ohne Salze und der natriumreichen Kontrolle (ESP 6,6) sowie zur Behandlung mit Succinat. Durch die Zugabe von Tonmineralen und Natrium wurde auch vermehrt Calcium, Kalium und Magnesium aus den Böden ausgewaschen. Im Falle vom Natrium wurde in allen Tonsteigerungsstufen der Kontrolle (ESP 6,6) und den Succinat-Behandlungen die zugesetzte Menge von 11,62 mmol Na 100 g⁻¹ Boden ausgetragen.

3.4.4 Potenzielle Kationenaustauschkapazität nach Mehlich

Tabelle 18: Prozentuale Anteile an Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium an der potenziellen Kationenaustauschkapazität. Statistisch signifikante Unterschiede innerhalb einer Gruppe sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorielle ANOVA). Unterschiede zwischen den Gruppen werden durch Klammern gekennzeichnet.

	Tongehalt (%)	Kontrolle (%)	ESP 6,6 (%)	ESP 6,6 + Succinat (%)
Kalium (EPP)	12	1,84 ± 0,28 a	1,21 ± 0,08 a	1,09 ± 0,15 a
	20	1,75 ± 0,12 a	1,33 ± 0,13 a	0,97 ± 0,07 a
	25	1,78 ± 0,16 a	1,15 ± 0,10 a	1,00 ± 0,07 a
	30	1,74 ± 0,04 a	0,72 ± 0,03 a	0,56 ± 0,19 a
	35	1,72 ± 0,09 a	0,74 ± 0,12 a	0,51 ± 0,10 a
	40	1,51 ± 0,21 a	0,74 ± 0,13 a	0,62 ± 0,15 a
Natrium (ESP)	12	0,00 ± 0,00 A	8,63 ± 1,02 A	7,54 ± 0,31 A
	20	0,00 ± 0,00 A	8,03 ± 1,43 A	7,48 ± 2,72 A
	25	0,00 ± 0,00 A	0,30 ± 0,84 A	9,50 ± 0,63 A
	30	0,03 ± 0,03 A	11,41 ± 0,53 A	9,57 ± 2,69 A
	35	0,01 ± 0,01 A	10,32 ± 1,53 A	7,18 ± 0,60 A
	40	0,04 ± 0,04 A	9,76 ± 1,29 A	7,77 ± 2,07 A
Calcium (ECP)	12	88,24 ± 2,92 a	82,68 ± 0,91 a	84,58 ± 1,02 a
	20	91,96 ± 0,67 a	84,57 ± 1,01 a	86,10 ± 2,55 a
	25	92,44 ± 0,86 a	83,31 ± 1,16 a	85,18 ± 0,93 a
	30	93,20 ± 0,49 a	85,14 ± 0,47 a	86,79 ± 3,11 a
	35	93,59 ± 0,43 a	86,59 ± 1,61 a	90,08 ± 0,64 a
	40	94,81 ± 0,77 a	87,12 ± 1,43 a	89,31 ± 2,43 a
Magnesium (EMP)	12	9,92 ± 2,68 A	7,48 ± 0,56 A	6,80 ± 0,58 A
	20	6,28 ± 0,75 AB	6,06 ± 0,58 AB	5,45 ± 0,24 AB
	25	5,78 ± 0,70 B	5,24 ± 0,62 AB	4,32 ± 0,45 AB
	30	5,03 ± 0,53 B	2,74 ± 0,23 AB	3,08 ± 0,44 AB
	35	4,69 ± 0,35 B	2,35 ± 0,21 B	2,23 ± 0,09 B
	40	3,64 ± 0,54 B	2,38 ± 0,12 B	2,30 ± 0,26 B

Der angestrebte Anteil an Natrium von 6,6 % konnte in allen Varianten, d.h. in der Kontrolle ESP 6,6 und den Succinat-Behandlungen, eingestellt werden (Tab. 18). Hierbei gab es keinen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Behandlungen sowie keine Unterschiede innerhalb einer Behandlung. Der Anteil an Calcium in allen Varianten war mit > 80 % als hoch einzustufen.

Die Anteile an Magnesium und Kalium der natriumreichen Kontrolle sowie der Succinat-Behandlungen unterschieden sich signifikant von der Kontrolle ohne Salze. Zudem nahm der Anteil der beiden Kationen mit steigendem Tongehalt ab. So lag der Anteil an Magnesium bei einem Tongehalt von 12 % bei 7,5 % (Kontrolle ESP 6,6) bzw. 6,8 % (Succinat), während er bei einem Tongehalt von 40 % nur noch bei 2,4 % (Kontrolle ESP 6,6) bzw. 2,3 % (Succinat) betrug.

3.4.5 Elektrische Leitfähigkeit im 1:5-Extrakt und pH-Wert

Tabelle 19: Elektrische Leitfähigkeit (EC) im 1:5-Extrakt und berechnet nach RENGASAMY (2006), sowie pH-Wert in Wasser. Statistisch signifikante Unterschiede innerhalb einer Gruppe sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$, einfaktorielle ANOVA). Unterschiede zwischen den Gruppen werden durch Klammern gekennzeichnet.

	Tongehalt (%)	Kontrolle (dS m ⁻¹)		ESP 6,6 (dS m ⁻¹)		ESP 6,6 + org. Anion (dS m ⁻¹)	
EC_{1:5, vor}	12	1,32 ± 0,02 a	C	3,79 ± 0,02 ab	A	2,73 ± 0,05 ad	B
	20	1,12 ± 0,01 ac		3,71 ± 0,11 b		2,59 ± 0,07 cd	
	25	1,10 ± 0,05 ab		3,59 ± 0,07 b		2,51 ± 0,02 bc	
	30	0,91 ± 0,16 b		3,30 ± 0,07 c		2,38 ± 0,04 bc	
	35	0,97 ± 0,04 b		3,27 ± 0,10 ac		2,31 ± 0,02 b	
	40	0,89 ± 0,00 b		3,09 ± 0,05 ac		2,21 ± 0,09 b	
EC_{e, vor}	12	16,30 ± 0,08 A	C	47,15 ± 0,17 A	A	33,96 ± 0,42 A	B
	20	13,68 ± 0,07 AB		42,29 ± 0,81 B		29,53 ± 0,52 C	
	25	11,83 ± 0,34 B		38,59 ± 0,47 B		26,98 ± 0,14 CD	
	30	9,19 ± 0,98 BC		33,33 ± 0,43 C		24,04 ± 0,24 D	
	35	9,17 ± 0,22 C		30,90 ± 0,55 CD		30,33 ± 0,11 BE	
	40	7,83 ± 0,00 C		27,19 ± 0,24 D		19,45 ± 0,43 E	
EC_{1:5, nach}	12	0,03 ± 0,01 a	C	0,06 ± 0,01 a	A	0,04 ± 0,00 a	B
	20	0,02 ± 0,00 a		0,06 ± 0,01 a		0,03 ± 0,00 a	
	25	0,02 ± 0,00 a		0,07 ± 0,01 a		0,04 ± 0,01 a	
	30	0,02 ± 0,00 a		0,05 ± 0,01 a		0,04 ± 0,01 a	
	35	0,02 ± 0,00 a		0,06 ± 0,01 a		0,03 ± 0,01 a	
	40	0,03 ± 0,01 a		0,07 ± 0,01 a		0,06 ± 0,01 a	
EC_{e, nach}	12	0,32 ± 0,12 A	C	0,72 ± 0,00 A	A	0,46 ± 0,00 A	B
	20	0,27 ± 0,00 A		0,67 ± 0,11 A		0,39 ± 0,00 A	
	25	0,20 ± 0,00 A		0,70 ± 0,11 A		0,43 ± 0,11 A	
	30	0,23 ± 0,00 A		0,55 ± 0,10 A		0,35 ± 0,10 A	
	35	0,18 ± 0,00 A		0,57 ± 0,09 A		0,28 ± 0,09 A	
	40	0,27 ± 0,10 A		0,65 ± 0,00 A		0,52 ± 0,90 A	
pH	12	7,08 ± 0,04 a	B	6,85 ± 0,02 a	C	7,67 ± 0,01 a	A
	20	6,69 ± 0,09 ab		6,54 ± 0,42 ab		7,59 ± 0,00 ab	
	25	7,06 ± 0,04 ab		6,66 ± 0,08 ab		7,52 ± 0,02 ab	
	30	6,88 ± 0,08 ab		6,61 ± 0,04 ab		7,44 ± 0,05 ab	
	35	6,70 ± 0,11 b		6,38 ± 0,00 b		7,47 ± 0,02 b	
	40	6,90 ± 0,06 ab		6,72 ± 0,03 ab		7,43 ± 0,04 ab	

Die Tabelle 19 zeigt die pH-Werte, die elektrische Leitfähigkeit im 1:5-Extrakt sowie die errechnete elektrische Leitfähigkeit im Bodensättigungsextrakt. Die pH-Werte der Kontrollen ohne Salze, der natriumreichen Kontrollen (ESP 6,6) und der Succinat-Behandlungen unterschieden sich signifikant voneinander. So waren die pH-Werte des mit Succinat behandelten Bodens um 0,5 pH-Stufen höher als die der beiden Kontrollen, und lagen zwischen pH 7,4 und 7,7.

Die elektrische Leitfähigkeit im 1:5-Extrakt berechnet auf die elektrische Leitfähigkeit im Bodensättigungsextrakt nach RENGASAMY (2006) war in allen Varianten mit Werten über 4 dS m^{-1} als salin einzustufen, wobei die elektrische Leitfähigkeit in den Kontrollen ESP 6,6 am höchsten war und mit steigendem Tongehalt eine abnehmende Tendenz aufzeigte. Diese Beobachtung traf ebenfalls auf die Kontrolle ohne Salze und die Behandlungen mit organischem Anion zu.

Nach Beendigung des Perkulationsversuchs war in der Kontrolle ohne Salze die elektrische Leitfähigkeit am geringsten und unterschied sich signifikant von der natriumreichen Kontrolle sowie den Behandlungen mit Succinat. Auch die natriumreichen Behandlungen, Kontrolle ESP 6,6 und ESP 6,6 mit Succinat, waren signifikant verschieden, wobei die elektrischen Leitfähigkeiten aller Varianten als nicht-salin einzustufen waren.

3.5 Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit auf das Perkolatvolumen des ersten Perkolationsdurchgangs

Tabelle 20: Pearson-Korrelation zwischen der elektrischen Leitfähigkeit im Bodensättigungsextrakt (EC, dS m^{-1}) und dem Perkolatvolumen (mL), sowie der elektrischen Leitfähigkeit und der Konzentration des organischen Anions (%). **(a)** Ergebnisse des Perkolationsversuchs mit Acetat, Succinat und Citrat, **(b)** Ergebnisse des Perkolationsversuchs Succinat und Humat.

A	Alle org. Anionen	Acetat	Succinat	Citrat
EC - Perkolatvolumen	-0,29957453	-0,1621993	-0,77345904	-0,56210937
EC - Konzentration	-	-0,97463331	-0,98231201	0,56081338
Konzentration - Perkolatvolumen	-	-0,45799196	0,78185257	0,56081338

B	Alle org. Anionen	Succinat	Humat
EC - Perkolatvolumen	-0,14161156	-0,740564783	0,070785705
EC - Konzentration	-	-0,99772212	-0,99706916
Konzentration - Perkolatvolumen	-	0,72251203	-0,02523276

Es wurde kein Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten organischen Anionen (Acetat, Succinat, Citrat, sowie Succinat und Humat) und dem Perkolatvolumen im Perkolationsversuch festgestellt. Allerdings zeigte die Konzentration der einzelnen Anionen einen Einfluss auf das Perkolatvolumen in den durchgeführten Versuchen.

4. Diskussion

Das Kapitel „Diskussion“ ist in sieben Unterkapitel gegliedert. Die ersten beiden Unterkapitel (4.1 und 4.2) behandeln den Einfluss der Konzentration der niedermolekularen Anionen Acetat, Succinat und Citrat auf die Bodenstruktur eines salinen Natriumbodens. Im dritten und vierten Teil (4.3 und 4.4) wird der Einfluss der Anzahl an Carboxylgruppen dieser Anionen diskutiert. Das fünfte und sechste Unterkapitel (4.5 und 4.6) untersucht die Wirkung aufgrund unterschiedlicher Molekülgröße der Anionen zweier Dicarbonsäuren, Succinat und Humat. Der letzte Abschnitt (4.7) behandelt die Auswirkungen von Tonmineralen und deren unterschiedlichen Gehalt im Boden.

In den Perkolationsversuchen wurde der Einfluss der organischen Anionen Acetat, Succinat, Humat und Citrat auf die Bodenstruktur und -stabilität eines salinen, natriumreichen Unterbodens untersucht. Die Veränderung der Bodenstruktur durch Slaking- und Quellungsprozesse wurde anhand des Perkolatvolumens gemessen, während die Trübung der Perkolate Rückschlüsse auf Dispergierungsprozesse im Boden und damit verbundene Veränderungen der Bodenstabilität ermöglichte.

Die Inkubation des Bodens mit Natriumchlorid bedingte in allen Versuchen eine Abnahme des Perkolatvolumens im Vergleich zur Kontrolle ohne Salzapplikation (Abb. 5b, Abb. 6b, Abb. 7b, Abb. 9b, Abb. 10b und Abb. 12b). Der Rückgang des Perkolatvolumens beruhte auf der Quellung der Tonminerale, die zu einer Verengung der wasserführenden Poren geführt hatte (QUIRK und SCHOFIELD, 1955; SHAINBERG et al., 1992; PICCOLO et al., 1997).

4.1 Einfluss der Konzentration organischer Anionen auf die Bodenstruktur eines salinen, natriumreichen Unterbodens

Im Folgenden wird der Effekt der Konzentration der organischen Anionen Acetat, Succinat und Citrat auf das Perkolatvolumen einzeln diskutiert. (Teilkapitel 4.1.1 bis 4.1.3).

4.1.1 Acetat

Die Zugabe von Acetat in Konzentrationen von 0,2 % bis 1,0 % am Masseanteil zeigte keinen positiven Einfluss auf die Perkolation in einem natriumreichen Unterboden. Die Volumina der Perkolate waren über alle Varianten und Perkolationszyklen hinweg vergleichbar mit denen der natriumreichen Kontrolle (ESP 6,6), d.h. Acetat stabilisierte nicht (Abb. 5a).

Es wurde erwartet, dass die Zugabe von Acetat zu einem natriumreichen Unterboden die Bodenstruktur verbessert, indem organo-mineralische Verbindungen gebildet werden. Die Bildung dieser Verbindungen beruht, wie bereits in Teilkapitel 1.2 beschrieben, auf vier möglichen Mechanismen: Ligandenaustausch, Wasserstoffbrücken, Van-der-Waals-Kräfte, Kationenbrücken oder Komplexbildung (BLUME et al., 2010; KLEBER et al., 2015).

Die Bindung von organischen Anionen bzw. organischer Substanz kann über eine Ligandenaustauschreaktion zwischen den funktionellen Gruppen der organischen Anionen und protonierten Oberflächen mit positiven Teilladungen erfolgen

(CHOROM und RENGASAMY, 1995). Zu diesen protonierten Oberflächen zählen Aluminium- und Eisenoxide, Allophane sowie Kanten von Tonmineralen (GU et al., 1994; EVANKO und DZOMBAK, 1998; PEAK et al., 2001; GUSTAFSSON, 2001, BLUME et al., 2010). JONES und BRASSINGTON (1998) stellten für die Adsorption von organischen Anionen und Phosphat an Ferrihydrid eine pH-Abhängigkeit fest, welche mit abnehmenden pH-Wert in der Reihenfolge Phosphat >> Oxalate > Citrat > Malat > Acetat anstieg. Diese Art von Bindung ist jedoch nur in sauren Böden von größerer Bedeutung, sodass sie für diesen Versuch eine untergeordnete Rolle spielte, denn die pH-Werte lagen im neutralen bis basischen Bereich (pH 6,5 – 9,0) (Abb. 1). Zudem ist der Gehalt an Phosphat mit $3,63 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ Boden und Eisen- und Aluminiumoxiden im verwendeten Versuchsboden als sehr gering einzuschätzen. Ebenso ist der Umfang der Bildung von organo-mineralischen Verbindungen über Van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrücken als gering einzuschätzen. Wasserstoffbrücken treten zwischen ungeladenen, unpolaren Gruppen der organischen Substanz und ungeladenen, neutralen Mineraloberflächen auf. Diese Art der Bindung spielt hauptsächlich bei größeren organischen Molekülen eine Rolle (SPOSITO, 2008; BLUME et al., 2010). Gleiches gilt für die Bindung über Van-der-Waals-Wechselwirkungen an ungeladenen Mineraloberflächen. Durch die geringe Molekülgröße des Acetats ($M_G = 60 \text{ g mol}^{-1}$) ist die Bindung über Wasserstoffbrücken und Van-der-Waals-Kräfte vernachlässigbar.

Weitaus bedeutender erscheint die Bindung zwischen dem organischen Anion über kationische Brücken an negativ geladenen Oberflächen der Tonfraktion oder anderer Minerale (SCHLAUTMAN und MORGAN, 1994). Über die Bildung eines Metallkomplexes mit mehrwertigen Kationen wie z.B. Ca^{2+} , Fe^{3+} und Al^{3+} können

organische Anionen an negativ geladene Tonminerale adsorbieren. Die Stärke dieser Bindung ist von der Wertigkeit und Größe des Kations anhängig und steigt in der Reihenfolge $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$ (STEVENSON, 1994).

Damit diese Art der Interaktion zwischen dem organischen Anion und den negativ geladenen Mineralflächen möglich ist, muss das organische Anion dissoziiert vorliegen. Da der pH-Wert in allen Behandlungen mit $\text{pH} > 7,0$ über dem pK_s -Wert von Acetat ($\text{pK}_s = 4,75$) lag, kann angenommen werden, dass diese erfolgen konnte (BLUME et al., 2010).

Für den Versuchsboden KL2015 bedeutet es, dass kationische Brücken über die Kationen Mg^{2+} und Ca^{2+} gebildet werden konnten. Die Bindung über Ca^{2+} -Brücken ist aufgrund des größeren Ionendurchmessers (94 pm) und der damit eingehend geringeren Hydrathülle im Vergleich zum Magnesium (65 pm) stabiler (SCHUBERT, 2008). Das Calciumion kann im Falle von Acetat über Koordinationsbindungen an die Oberfläche des Tonminerals und die funktionelle Gruppe des Anions gebunden werden, d.h. das Elektronenpaar des Sauerstoffs im Acetat wird vom Calciumion akzeptiert und es kommt zur Ausbildung einer Koordinationsbindung (JONES, 1998). Diese koordinierten Bindungen können unter natriumreichen Bedingungen aufgelöst werden, indem das Natriumion das Calciumion verdrängt. Es kann angenommen werden, dass Acetat über Ca^{2+} -Brücken organo-mineralische Verbindungen gebildet hat. Durch die geringe Größe des Moleküls ($\text{MG} = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$) waren diese nicht in der Lage, die Bodenstruktur durch die Ausbildung von Makroaggregaten, einhergehend mit einer Verbesserung des Luft- und Wasserhaushalts, zu stabilisieren. Zudem ist es wahrscheinlich, dass durch die hohe Konzentration des einwertigen Natriumions in der Bodenlösung eine Verdrängung

des zweiwertigen Calciumions, welche dem Coulombschen Gesetz folgt, stattgefunden hat (SCHUBERT, 2018).

Dies führte nicht nur zu keiner Verbesserung der Bodenstruktur, sondern auch zur Verringerung der Bodenstabilität (Abb. 5b). Die hohen Konzentrationen an austauschbarem Natrium an den Sorptionsflächen konnten weder durch die Bewässerung mit elektrolytarmem Wasser noch durch die Zugabe von Acetat reduziert werden. In den zehn Perkolationsdurchgängen wurden 3,24 bis 4,36 mmol 100 g^{-1} Boden des eingesetzten Natriums (40 %) ausgewaschen (Tab. 7). Diese Fracht unterschied sich nicht signifikant von der natriumreichen Kontrolle (ESP 6,6). Das austauschbar gebundene Natrium führte im Laufe der zehn Perkolationsdurchgänge zur Dispergierung der Tonteilchen und zur Auswaschung dieser (Abb. 5b). Die Dispergierung sollte am stärksten in der niedrigsten Acetat-Variante ausgeprägt sein, da die Konzentration mit 0,2 % Acetat zu gering ist, um effektiv Natrium von den Sorptionsplätzen auszutauschen. Jedoch stieg die Trübung mit zunehmender Konzentration an organischem Anion (Abb. 5b). Dies lässt sich durch die vorherrschenden Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit im Boden erklären. Diese nimmt von $45,97\text{ dS m}^{-1}$ in der Acetat-Variante 0,2 % bis $31,80\text{ dS m}^{-1}$ in der höchsten Acetat-Stufe (1,0 %) ab. Bei erhöhten elektrischen Leitfähigkeiten bildet sich eine dünne diffuse Doppelschicht aus. Diese diffuse Doppelschicht entsteht durch die „Anlagerung von Ionen entgegengesetzter Ladung an Oberflächen im Kontakt mit einer wässrigen Lösung“ und erzeugt ein elektrisches Feld (BLUME et al., 2010). Es wird angenommen, dass die Dicke der diffusen Doppelschicht einen Einfluss auf die Flockung und Dispergierung von Tonmineralen hat. Unter höheren elektrischen Leitfähigkeiten, bedingt durch die hohe Salzkonzentration in der Außenlösung, wird die diffuse Doppelschicht dünner. Dadurch verringert sich der

Abstand zwischen den Primärpartikeln, und es kommt zur Flockung dieser (CHOROM und RENGASAMY, 1995; HE et al., 2013).

Die Peptisation und Koagulation sind neben der Elektrolytkonzentration von der Wertigkeit des Ions abhängig und folgen dem Gesetz von Schulze-Hardy (VAN OLPHEN, 1977; LAGALY, 1993). So wird bei einwertigen Kationen wie Na^+ zur Koagulation der Bodenteilchen eine höher konzentrierte Elektrolytlösung benötigt (CHOROM und RENGASAMY, 1995; KAUFHOLD und DOHRMANN, 2008). Nach den Werten von Schulze-Hardy sind es 25 bis 150 mmol L^{-1} , während bei bivalenten Kationen eine deutlich geringere Konzentration von 0,5 bis $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ausreichend ist. Dreiwertige Kationen wie Al^{3+} erfordern eine Konzentration von 0,01 bis $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ (LAGALY, 1993; SPOSITO, 2008). Somit ist die Salinität in der Lage dem destabilisierenden Effekt von Natrium entgegenzuwirken (SPOSITO, 2008).

Erst mit Absinken der Elektrolytkonzentration unter die kritische Koagulationskonzentration (CCC, englisch: *critical coagulation concentration*) wächst die diffuse Doppelschicht und die Tonminerale liegen als Primärpartikel vor, und können ins Perkolat verlagert werden.

4.1.2 Succinat

Die Zugabe von 0,2 bis 1,0 % Succinat zu einem natriumreichen, salinen Unterboden führte über alle Varianten hinweg zu einer signifikanten Steigerung der Perkolation im Vergleich zur natriumreichen Kontrolle (ESP 6,6) ohne Zugabe des organischen Anions (Abb. 6a). Die Perkolatvolumina waren in den Stufen 0,6 %, 0,8 % und 1,0 %-

Succinat vergleichbar mit den Perkolatvolumina der Kontrolle ohne Salze. Diese Zunahme des Perkolatvolumens war für die ersten drei Perkolationsdurchgänge statistisch signifikant.

Folglich wurde durch die Zugabe von Succinat das Anion einer Dicarbonsäure, eine Verbesserung der Perkolations- und somit eine Strukturverbesserung erzielt. Diese kann, wie bereits in Unterkapitel 4.1.1 beschrieben, auf die Bildung von organo-mineralischen Verbindungen durch Ligandenaustausch (1), Wasserstoffbrücken (2), Van-der-Waals-Kräfte (3), Kationenbrücken und Komplexbildung (4) zurückgeführt werden. Die ersten beiden Mechanismen Ligandenaustausch und Wasserstoffbrücken sind aufgrund der neutral bis basisch einzuordnenden pH-Werte (6,5 – 9,0) und der Abwesenheit von Eisen- und Aluminiumoxiden sowie Phosphat als vernachlässigbar einzustufen. Die kurzfristige Verbesserung der Bodenstruktur in den ersten drei Perkolationsdurchgängen konnte vermutlich durch die Ausbildung von Ton-Humus-Komplexen mittels Kationenbrücken bedingt werden. Im Gegensatz zur Essigsäure ist die Bernsteinsäure eine Dicarbonsäure, die zwei Carboxylgruppen besitzt. Im dissoziierten Zustand kann Succinat eine Bindung mit negativ geladenen Mineraloberflächen über zwei polyvalente Kationen, in diesem Fall Ca^{2+} , eingehen und stabilere Verbindungen als Acetat bilden. Zudem ist eine Verknüpfung mehrerer Succinat-Moleküle über H-Brücken möglich, was zur Vergrößerung der Ton-Humus-Komplexe führt (SPOSITO, 2008). Durch die Ausbildung von Ton-Humus-Komplexen vergrößern sich die Aggregate und der Anteil an Grob- und Mittelporen steigt. Dies kann den Anstieg des Perkolatvolumens mit steigender Konzentration an organischem Anion und die stärkere Auswaschung von Natriumionen erklären. Jedoch kann, wie bereits im Falle von Acetat beschrieben, bei höheren Konzentrationen an monovalenten Kationen wie Na^+ in

der Bodenlösung Ca^{2+} aus den organo-mineralischen Verbindungen desorbiert werden.



Abb. 14: Auskristallisation von Salzen in den Succinat-Varianten im ersten und zweiten Perkolationsversuch.

Eine weitere Möglichkeit für die kurzfristige Wirkung von organo-mineralischen Verbindungen ist eine Komplexbildung des Succinats durch mehrwertige Kationen wie Fe^{3+} , Al^{3+} und Ca^{2+} (JONES, 1998; VIALANTE und COPORALE, 2015). Während des Perkolationsversuchs, insbesondere im ersten Perkolationsdurchgang, wurde eine Ausfällung von Salzen im Perkolat festgestellt (Abb. 14). Hierbei handelt es sich möglicherweise um Na-Succinat oder Ca-Succinat. Die Löslichkeit von Natriumsuccinat (300 g L^{-1} ,

Chemical Book a) ist wesentlich höher als

von Calciumsuccinat ($12,8 \text{ g L}^{-1}$, Chemical Book b). Zudem ist die Löslichkeit unter den Versuchsbedingungen von 10°C deutlich reduziert, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Ausfällung von Calciumsuccinat erhöht ist. Die Komplexbildung von Ca^{2+} durch Succinat konnte anhand der Messung der Calciumaktivität bestätigt werden. Mit steigender Konzentration an Succinat nahm die Aktivität des Calciums ab, während das ins Perkolat verlagerte Calcium über alle

fünf Succinat-Stufen konstant war (Tab. 9). Dies deutet darauf hin, dass mehr Succinat komplexiert wurde. Die große Varianz der Perkolatvolumina sowie der Trübung der Perkolate innerhalb der vier biologischen Wiederholungen könnte ebenfalls durch die ungleichmäßige Bildung und Auswaschung von Calciumsuccinat erklärt werden.

4.1.3 Citrat

Die Applikation von Citrat führte zu einer Minderung des Perkolatvolumens. Nur in der niedrigsten Stufe von 0,2 % erfolgte eine Perkolations, welche sich im Gesamtperkolatvolumen und der Trübung des Perkolats nicht von der natriumreichen Kontrolle (ESP 6,6) unterschied. In den restlichen Varianten, 0,4 % bis 1,0 % Citrat, konnte während der gesamten Versuchsdauer kein Perkolat aufgefangen werden. Folglich konnte, entgegen der aufgestellten These, durch die Applikation von Citrat in den Konzentration 0,2 - 1,0 % keine Verbesserung der Bodenstruktur erreicht werden. Vielmehr führte die Citrat-Zugabe zu einer Verschlechterung der Infiltration, die während der zweiwöchigen Versuchsdauer bestand.

In Hinsicht auf die Hypothese *„Die Zunahme der Konzentration organischer Anionen in der Bodenlösung führt zu einer linearen Zunahme der Perkolations durch Verringerung der Quellungsprozesse“* bedeutet es, dass die Zugabe von Acetat und Citrat zu keiner messbaren Verbesserung der Bodenstruktur geführt hat. Somit muss diese Hypothese für die Anionen Acetat und Citrat verworfen werden. Nur im Falle von Succinat konnte in den höheren Konzentrationen 0,6 % bis 1,0 % eine

kurzfristige, über drei Perkolationsdurchgänge andauernde Verbesserung im Perkolationsverhalten festgestellt werden.

4.2 Einfluss der Konzentration organischer Anionen auf die Bodenstabilität eines salinen, natriumreichen Unterbodens

Mit der zweiten Hypothese „Die Zunahme der Konzentration organischer Anionen in der Bodenlösung führt zu einer linearen Abnahme der Trübung durch Verringerung der Dispergierungsprozesse“ sollte der Einfluss der Konzentration der organischen Anionen Acetat, Succinat und Citrat auf die Dispergierungsprozesse unter salinen, natriumreichen Bedingungen untersucht werden. Das Ausmaß der Dispergierungsprozesse wird anhand der Trübung der Perkolate erfasst.

4.2.1 Acetat

Die Zugabe von Acetat zu einem salinen Natriumboden mit ESP 6,6 führte im Vergleich zur Kontrolle zu einer erhöhten Trübung der Perkolate in den Varianten 0,4 % bis 1,0 % Acetat. Die Mechanismen hinter der Dispergierung und Verlagerung der Tonminerale ins Perkolat wurden in Teilkapitel 4.1.1 beschrieben. Insbesondere die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit mit jedem weiteren Perkolationsdurchgang resultierte vermutlich in einer Zunahme der diffusen Doppelschicht und somit in einem Verlust der Anziehung zwischen den positiv und negativ geladenen Oberflächen. Durch die niedrigeren Startwerte der elektrischen

Leitfähigkeit in den höheren Konzentrationsstufen (0,4 % bis 1,0 %) ist dieser Mechanismus früher aufgetreten (Tab. 11).

4.2.2 Succinat

Die Zugabe des organischen Anions Succinat hatte einen signifikanten Einfluss auf die Trübung der Perkolate und damit auf die Bodenstabilität eines salinen, natriumreichen Unterbodens. Diese Auswirkungen waren besonders ausgeprägt in den Varianten mit niedriger Succinat-Konzentration (0,2 % und 0,4 %) und nahmen mit jedem weiteren Perkulationsdurchgang sukzessive zu (Abb. 6b). Eine mögliche Erklärung dafür liegt in einer höheren Anzahl an gebildeten organo-mineralischen Verbindungen mit steigender Succinat-Konzentration. Dadurch kann, wie bereits beschrieben, der Anteil und der Durchmesser der wasserführenden Poren vergrößert werden, wodurch die laterale Wasserbewegung verbessert wird. Die Verbesserung zeigt sich in den Mengen des ausgewaschenen Natriums (Tab. 1). Durch die Komplexierung des organischen Anions wurde Ca^{2+} von den Mineraloberflächen desorbiert und die freien Sorptionsplätze konnten von Na^+ besetzt werden. Da in den Varianten mit niedriger Succinat-Konzentration (0,2 % und 0,4 %) die Natriumkonzentration am höchsten war, ist anzunehmen, dass der Anteil an austauschbarem Natrium an den Sorptionsplätzen zunimmt. Der ESP-Anstieg führte zu einer vermehrten Dispergierung der Tonminerale, welche durch die abnehmende Elektrolytkonzentration mit jedem weiteren Perkulationsdurchgang verstärkt wurde (Tab. 11).

4.2.3 Citrat

Die Zugabe von Citrat zu einem salzhaltigen, natriumreichen Unterboden führte nicht zu einer Verbesserung der Bodenstruktur und -stabilität, sondern im Gegenteil, zu ihrer Verschlechterung. Dies geht auf die Prozesse Slaking, Quellung und Dispergierung zurück, welche durch die Zugabe von Citrat verstärkt werden (siehe Teilkapitel 1.1). Citrat neigt zu stärkerer Komplexierung von (mehrwertigen) Metallkationen als die organischen Anionen Acetat und Succinat. Bei der Zugabe von einem Gramm Citrat zu einer 100 ppm Ca^{2+} -Lösung sank die Calciumaktivität von 2,83 mM auf 0,01 mM ab. Bei Acetat betrug unter gleichen Bedingungen die Calciumaktivität 2,18 mM und bei Succinat noch ein Drittel der initialen Konzentration (0,83 mM).

Durch die Komplexierung des zweiwertigen Calciumions wird, wie bereits in Teilkapitel 4.1.1 beschrieben, das Ca^{2+} an den Sorptionsstellen durch andere Kationen, wie in diesem Experiment das Na^+ aufgrund seiner hohen Konzentration, ausgetauscht. Dies führt zu einem Anstieg des sorptiv gebundenen Natriums und somit zur Erhöhung des ESP. Dieser ESP-Anstieg verstärkte unter konstantem pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit die Quellungs- und Dispergierungsprozesse im Boden. Die Dispergierung in den Citrat-Varianten, welche im Vergleich zu den Acetat- und Succinat-Varianten stärker ausgeprägt war, führte zu einer Blockierung der wasserführenden Grob- und Mittelporen (siehe Abb. 15).

Abbildung 7a verdeutlicht dies: in den niedrigen Citrat-Varianten von 0,2 % und 0,4 % konnte das Bewässerungswasser durch die gesamte Bodensäule hindurch perkolieren, diese gleichmäßig befeuchten und die darin enthaltenen Salze lösen. In den höheren Stufen (0,6 bis 1,0 %) waren lediglich die obersten 2-3 cm der

Bodensäule durchfeuchtet, während das restliche Bewässerungswasser eine Wassersäule auf der Oberfläche des Versuchsbodens bildete (Abb. 16).

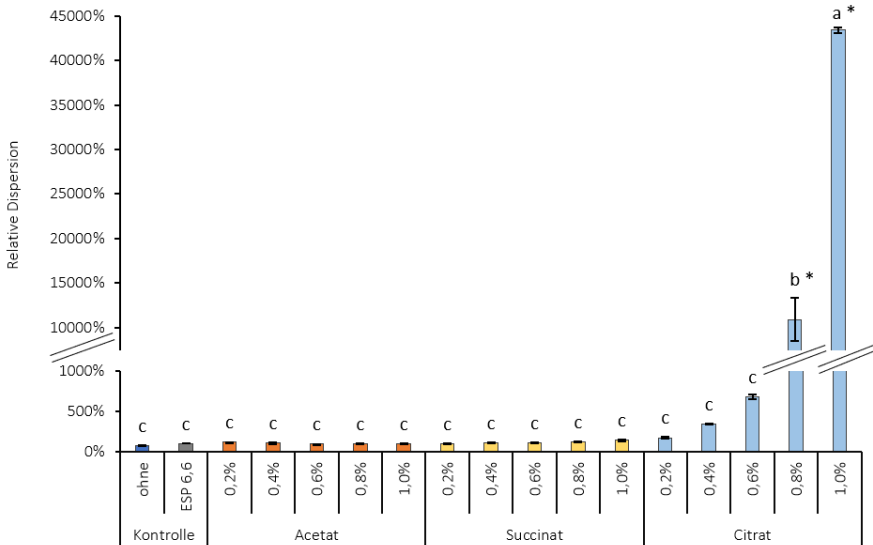


Abb. 15: Relative Dispersion (Kontrolle ESP 6,6 = 100 %) der Acetat-, Succinat- und Citrat-Varianten des Inkubationsversuchs. Die relative Dispersion im Überstand von Boden-Wasser-Suspensionen (4 g Boden + 10 mL Reinstwasser) wurde 30 min nach dem letzten Aufschütteln in Abhängigkeit von der eingestellten Variante bestimmt. Einfaktorielle ANOVA und multipler Mittelwertvergleich (Tukey-HSD). Unterschiedliche Buchstaben symbolisieren signifikante Unterschiede ($p \leq 0,05$). Mittelwerte ($n = 3$) \pm Standardfehler. Durchführung und Abbildung umgesetzt von TABEA SELZER (Masterarbeit, 2020).

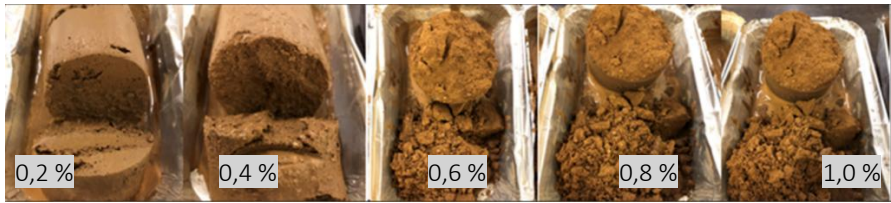


Abb. 16: Bodensäulen der Citrat-Varianten (0,2 % bis 1,0 %) nach Beendigung der zehn Perkolations-durchgänge. Foto von TABEA SELZER (2020).

Diese blieb während der zweiwöchentlichen Versuchsdauer bestehen. Nach Beendigung des Perkolationsversuchs konnten ausgefallene Salze (Calcium-Citrat) in der Bodensäule vorgefunden werden. Folglich war der dispergierende Effekt von Citrat mit steigender Konzentration so stark ausgeprägt, dass er zur Bildung eines Throttle-Layers führte, der die Infiltration des Bewässerungswassers verhinderte (LAL et al., 1970). Die Bildung des Throttle-Layers konnte zudem durch die Bewässerung mit elektrolytarmem Wasser und der Zufuhr von kinetischer Energie zu einer zusätzlichen Zerstörung der Bodenaggregate auf der Bodenoberfläche durch Slaking geführt haben. Dieser Prozess begünstigt die Quellung und Dispergierung von Tonmineralen (OSTER und JAYAWARDANE, 1998; QADIR und SCHUBERT, 2002).

Mit der Steigerung der Konzentration der organischen Anionen von 0,2 bis 1 % konnte keine Minderung der Perkolattrübung erzielt werden. Somit ist die Hypothese *„Die Zunahme der Konzentration organischer Anionen in der Bodenlösung führt zu einer linearen Abnahme der Trübung durch Verringerung der Dispergierungsprozesse“* abzulehnen.

4.3 Einfluss der Anzahl an Carboxylgruppen eines organischen Anions auf die Bildung von stabilisierenden organo-mineralischen Verbindungen

Die Ausbildung und Stabilität der organo-mineralischen Verbindungen wird durch die Art und Anzahl an funktionellen Gruppen der organischen Anionen bestimmt. Insbesondere die phenolischen Gruppen der organischen Anionen bilden stabile Komplexe mit den dreiwertigen Kationen Fe^{3+} und Al^{3+} (STEVENSON, 1994; AUDETTE et al., 2020). Eine Vielzahl von funktionellen Gruppen, u.a. Carboxyl- und Phenolgruppen, kann in Huminsäuren vorgefunden werden. Huminsäuren sind deshalb in der Lage Komplexe mit bi- und trivalenten Kationen wie Ca^{2+} , Al^{3+} und Fe^{3+} einzugehen, sowie Ton-Humus-Komplexe über die Ausbildung von Kationenbrücken und Wasserstoffbrücken zu bilden (STEVENSON, 1994; TOMBACZ et al., 2000). Im Gegensatz zu Al^{3+} und Fe^{3+} wird Ca^{2+} hauptsächlich von Carboxylgruppen gebunden (MILNE et al., 1995).

In der Versuchsanordnung des Perkolationsversuchs mit Acetat, Succinat und Citrat müssten aufgrund fehlender weiterer funktioneller Gruppen nur die Carboxylgruppen eine Rolle bei der Sorption der organischen Anionen an mineralischen Oberflächen spielen. Es wurde angenommen, dass mit einer zunehmenden Anzahl an Carboxylgruppen eines organischen Anions, in diesem Fall Acetat, Succinat und Citrat, eine Zunahme des Perkolatvolumens durch eine Verbesserung der Bodenstruktur sowie die Abnahme der Trübung, welche Aufschluss über die Bodenstabilität gibt, erzielt werden könnte. Demnach sollte im Perkolationsversuch das Perkolatvolumen in den Citrat-Varianten am höchsten sein und der Reihenfolge Citrat > Succinat > Acetat folgen. Jedoch wurden in den

Varianten mit Citrat die niedrigsten Perkolatvolumina gemessen (Abb. 7a). Dies geht, wie bereits in Teilkapitel 4.1.2 ausführlich diskutiert, auf den komplexierenden Effekt und den dadurch dispergierenden Effekt von Citrat zurück. Nur die Zugabe von Succinat ermöglichte einen Anstieg im Perkolationsvolumen im Vergleich zur natriumreichen Kontrolle.

Die dritte Hypothese „Die Zunahme des Perkolatvolumens ist proportional zur Anzahl der Carboxylgruppen der organischen Anionen und folgt der Reihenfolge Citrat > Succinat > Acetat“ ist somit zu verwerfen. Vielmehr besteht folgender Zusammenhang in Hinsicht auf das Perkolationsverhalten: Succinat > Acetat \approx Citrat.

4.4 Einfluss der Anzahl an Carboxylgruppen eines organischen Anions auf die Bodenstabilität eines salinen Natriumbodens

Es konnte kein Einfluss der Anzahl an Carboxylgruppen auf die Trübung im Perkolat innerhalb von zehn Perkolationsdurchgängen festgestellt werden. Die organischen Anionen der Mono-, Di- und Tricarbonensäuren unterschieden sich nicht signifikant hinsichtlich ihres Einflusses auf die Bodenstabilität und die Verringerung der Dispergierungsprozesse. Der Effekt kann durch die Reihenfolge Acetat \approx Succinat < Citrat beschrieben werden. Auch die Hypothese „Die Abnahme der Trübung der Perkolate ist proportional zur Anzahl der Carboxylgruppen der organischen Anionen und folgt der Reihenfolge Citrat > Succinat > Acetat“ wäre hiermit ebenfalls zu verwerfen.

Denn neben der Art und Anzahl an funktionellen Gruppen hat auch die Molekülgröße sowie der strukturelle Aufbau der Sorptionsoberfläche der Festphase (mineralische Oberfläche) einen entscheidenden Einfluss auf das Sorptionsverhalten eines organischen Anions (GOSH et al., 2010). Insbesondere für hochmolekulare organische Anionen (> 900 Da) konnte ein positiver Effekt auf die Bildung von stabilen organo-mineralischen Verbindungen festgestellt werden (MBAGWU und PICCOLO, 1989; PICCOLO und MBAGWU, 1990, 1994, 1999).

Für kleinere organische Anionen, sogenannte low-molecular-weight-organic-anions (LMWOA), wurde kein eindeutiger Effekt auf die Bildung von organo-mineralischen Verbindungen festgestellt. GAMBIER und SPOSITO (1991) stellten für die Adsorption von Citrat ($10^4 - 10^{-3}$ M) an Pseudoböhmit, einem Aluminiumoxid, einen klaren Zusammenhang zwischen sorbiertem Citrat und pH-Wert fest. Die Sorptionsaffinität war bei $\text{pH} < 6$ am höchsten ausgeprägt, wohingegen im leicht alkalischen Bereich keine Sorption an die Mineraloberfläche zu verzeichnen war. Diese pH-Abhängigkeit konnte ebenfalls von RAMOS und HUERTOS (2014) für die Adsorption von Laktat und Citrat an Montmorillonite in wässrigen Lösungen bestätigt werden. Laktat wurde bei $\text{pH} 2$ bis 12 durch nicht-spezifische elektrostatische Interaktionen (englisch: *nonspecific electrostatic interaction*) adsorbiert, wohingegen Citrat unter niedrigen pH-Werten durch innersphärische Komplexbildung an die $-\text{AlOH}$ -Gruppe der Oktaederschicht des Tonminerals sorbiert wurde. LACKOVIC et al. (2008) schlagen für Citrat eine innersphärische Komplexbildung durch koordinative Bindung über ein oder mehrere Carboxylgruppen an die Mineraloberfläche von Goethit bei pH-Werten zwischen $4,6$ und $7,0$ vor. Bei pH-Werten über $8,8$ ließen die Ergebnisse der Abgeschwächten Totalreflexion (ATR)-Infrarotspektroskopie eine außersphärische Komplexbildung vermuten. An Kaolinit band das Citrat durch

zweizählige außersphärische Komplexierung im alkalischen pH-Bereich ($\text{pH} > 8$), wohingegen die einzählige innersphärische Komplexierung bei pH-Werten unterhalb von 7,9 dominierte.

Einen dispergierenden Effekt des Citrats auf die Tonminerale Kaolinit, Illit und Smektit stellten FRENKEL et al. (1992) in ihren Versuchen fest. Lysimeter wurden mit 3 oder 6 g Kaolinit, Illit oder Smektit auf 100 g Quarzsand befüllt und mit Calcium gesättigt. Anschließend wurde mit einer $1 \text{ mmol}_e \text{ L}^{-1}$ Lösung der Natriumsalze der organischen und anorganischen Anionen u.a. Chlorid, Citrat, Oxalat, Tartrat, Humat und Hexametaphosphat perkoliert und die Dispersität und hydraulische Leitfähigkeit gemessen. Die Zugabe von Citrat und Hexametaphosphat führte zur Verlagerung von dispergiertem Ton in das Perkolat und zur Reduktion der hydraulischen Leitfähigkeit, welche erst nach Verlassen der Primärpartikel aus der Bodensäule anstieg.

Auch DURGIN und CHANEY (1984) beschrieben für die spezifische Adsorption von Carboxylgruppen an Kaolinit einen dispergierenden Effekt durch die Applikation der organischen Anionen. Das dispergierende Potential der organischen Anionen stieg mit der Anzahl an Carboxylgruppen und war bei Oxalat und Citrat, die chemisorbiert wurden, am stärksten ausgeprägt. Das niedrigste Dispergierungspotential besaßen die Anionen Acetat, Laktat und Succinat, die nicht-spezifisch sorbiert wurden. DURGIN und CHANEY gehen davon aus, dass durch die Adsorption von Polycarboxylsäuren die variable Oberflächenladung des Kaolinit negativ wird und die Dispergierung fördert.

Dieser komplexierende und dadurch dispergierend wirkende Effekt durch Citrat konnte auch in der vorliegenden Arbeit beobachtet werden. Anstatt die

Dispergierung von Tonmineralen zu mini mieren, führte die Zugabe von Citrat zu einem salinen, natriumreichen Unterboden zu einem vermehrten Vorliegen von Primärteilchen und zur Blockade der Grob- und Mittelporen, welche die Infiltration des Bewässerungswassers erschwerte. Durch die komplexierende Wirkung des organischen Anions wurde dieser Prozess verstärkt (siehe Teilkapitel 4.1.3).

4.5 Einfluss des Molekulargewichts von Dicarbonsäuren auf die Bodenstruktur unter salinen, natriumreichen Bedingungen

Nachdem im ersten Perkolationsversuch eine kurzfristige positive Wirkung von Succinat auf die Bodenstruktur eines salinen, natriumreichen Bodens festgestellt wurde, sollte diese in einem weiteren Versuch überprüft werden. Im zweiten Perkolationsversuch wurde neben Succinat das Anion einer weiteren Dicarbonsäure verwendet, das jedoch ein höheres Molekulargewicht aufwies. Durch das höhere Molekulargewicht sollte die Bildung von größeren organo-mineralischen Verbindungen ermöglicht werden. Für diese Arbeit wurde Humat in Form von Huminsäure-Natriumsalz mit einem Molekulargewicht von $226,14 \text{ g mol}^{-1}$ (Fisher Scientific) gewählt.

Die Wirkung von Succinat in diesem zweiten Perkolationsversuch war, bezogen auf das Perkolatvolumen und die Auswaschung von Natrium, vergleichbar mit den Ergebnissen des ersten Perkolationsversuchs (Abb. 9). Die möglichen Mechanismen hinter der kurzzeitigen Verbesserung der Perkolation wurden bereits in den Unterkapiteln 4.1.2 bis 4.2.2 beschrieben. Durch die Applikation von Humat hingegen konnte keine Steigerung des Perkolatvolumens erzielt werden. Weder das

Gesamtvolumen (Abb. 11) noch die Volumina der einzelnen Perkolationsdurchgänge (Abb. 10a) unterschieden sich signifikant von der natriumreichen Kontrolle.

Somit konnte durch die Applikation des Anions einer Dicarbonsäure mit einem höheren Molekulargewicht, Humat, nicht wie erwartet die Perkolatvolumina unter salinen, natriumreichen Bedingungen verbessert werden. Die Hypothese *„Die Zunahme des Perkolatvolumens ist proportional zum Molekulargewicht des organischen Anions und folgt der Reihenfolge Humat > Succinat“* ist folglich abzulehnen.

4.6 Einfluss des Molekulargewichts von Dicarbonsäuren auf die Bodenstabilität unter salinen, natriumreichen Bedingungen

Die Zugabe von Humat (0,2 % bis 1,0 Masse-%) führte nicht wie erwartet zu einer Abnahme, sondern zu einer Zunahme der Trübung der Perkolate. Mit jedem weiteren Perkolationsdurchgang, insbesondere in den höheren Humat-Stufen 0,6 %, 0,8 % und 1,0 %, nahm diese sukzessive zu (Abb. 11b). In der Literatur indessen wird durch die Applikation von Humat zu einem natriumreichen Boden ein günstiger Effekt auf die Aggregation und Bodenstruktur beschrieben (SINGER und HUANG, 1993; PICCOLO und MBAGWU, 1989, 1990, 1994, 1999). IMBUFE et al. (2005) untersuchten den Einfluss von synthetischem Kaliumhumat (0, 0,05, 0,1, 0,5, 1 und 10 g kg⁻¹ Boden) auf den „mean-weight-diameter“ (MWD) eines natriumreichen Bodens (pH 8 - 9) im Verlauf von sieben Trocknungs- und Befeuchtungszyklen. Eine Zugabe von > 1 g Kaliumhumat pro kg Boden resultierte durch die Bildung von Ton-Humus-Komplexen in einer signifikanten Verbesserung der Bodenstruktur durch Vergrößerung des MWD. Dies konnte auch in weiteren

Studien, wie in den Arbeiten von PICCOLO und MBAGWU aus den Jahren 1990 und 1989, bestätigt werden. Die Zugabe von Huminsäure in ansteigenden Konzentrationen (0, 0,1, 1 und 10 g kg⁻¹ Boden) konnte eine Verbesserung der Aggregat-stabilität, welche durch Nasssieben erfasst wurde, bewirken. Neben der Bildung von Ton-Humus-Komplexen über Kationenbrücken war die Ausbildung einer hydrophoben Ummantelung der Aggregate eine weitere Möglichkeit, um der Bodendegradation durch Slaking entgegenzuwirken.

In der vorliegenden Arbeit wurde Huminsäure-Natriumsalz, welches zwei Carboxylgruppen enthält, des Herstellers Fisher Scientific verwendet. Die Reinheit des Salzes ist mit 70 % angegeben, die Zusammensetzung und Struktur der restlichen 30 % sind jedoch nicht bekannt. Folglich können neben Carboxylgruppen auch weitere funktionelle Gruppen wie zum Beispiel Phenol- und Hydroxylgruppen vorhanden sein, die ebenfalls mit den Oberflächen der Tonminerale oder über polyvalente Kationen eine Bindung eingehen könnten.

Die Zugabe von äquivalenten Mengen an organischem Anion zu einer 2,83 mM Ca²⁺-Lösung bewirkte in einem Vorversuch eine Reduktion der Calciumaktivität um 70 % (0,83 mM) im Falle des Succinats. Bei Humat betrug die Calciumaktivität nur noch 0,012 % (0,0034 mM) der initialen Calciumaktivität (2,83 mM).

Durch die Komplexierung des Calciums und das Konzentrationsgefälle in der Bodenlösung wurde vermehrt Na⁺ an die unbesetzten Sorptionsstellen der Tonoberflächen gebunden. Dies spiegelt sich in der Fracht der ausgewaschenen Kationen wider (Tab. 12). Mit steigender Konzentration an Humat (0,2 % bis 1,0 %) nahm die Konzentration an Na⁺ wie auch an Ca²⁺ in den Perkolaten tendenziell ab. Die Unterschiede waren jedoch statistisch nicht signifikant. Der Anstieg im

austauschbar gebundenen Natrium führte zu einer Zunahme der Dispergierung, welche über die Trübung der Perkolate gemessen wurde. Die Dispergierung war in den höheren Humat-Stufen (0,6 %, 0,8 % und 1,0 %) signifikant stärker ausgeprägt als in der natriumreichen Kontrolle und den Humat-Stufen 0,2 % und 0,4 %. Die starke Perkolattrübung in den höheren Humat-Stufen kann jedoch nicht eindeutig der verstärkten Calcium-Komplexierung durch die erhöhte Humat-Konzentration zugewiesen werden. Denn durch die Zugabe von Humat wird die elektrische Leitfähigkeit variiert, während sie in der 0,2 %-Stufe $< 39,87 \text{ dS m}^{-1}$ betrug, waren es in der höchsten Humat-Stufe nur noch $17,15 \text{ dS m}^{-1}$. Diese Spannweite in der elektrischen Leitfähigkeit führte über die zehn Perkolationsdurchgänge zu einer Vergrößerung der diffusen Doppelschicht und damit zu einer stärkeren Verlagerung des dispergierten Tons in den Stufen 0,6 % bis 1,0 % in das Perkolat.

Um bessere Schlussfolgerungen über das Ausmaß der Veränderung der Aggregat- und Bodenstabilität ziehen zu können, wäre es in weiteren Versuchen notwendig, den Anteil an verbliebenem, dispergiertem Ton in der Bodensäule zu bestimmen.

Des Weiteren ist auf die fehlende bzw. geminderte Aktivität der Mikroorganismen in der vorliegenden Studie zu achten. Durch die niedrige Raumtemperatur von 10°C während der Inkubation und Versuchsdurchführung sollte der Abbau der zugefügten organischen Anionen minimiert werden. Die Aktivität der Mikroorganismen und der mikrobielle Abbau organischer Substanzen, in diesem konkreten Fall Humat, kann durch die Sekretion von polysacchariden Schleimstoffen (englisch: *polysaccharide mucilage*), Proteinen und aliphatischen Komponenten die Strukturstabilität des Bodens verbessern (OADES et al., 1984; NELSON et al., 1997; NAVVED et al., 2017). Durch die hohe Wasserhaltekapazität der abgesonderten Substanzen wird Wasser adsorbiert, wodurch ein „Biogel“ entsteht. Das

entstandene „Biogel“ kann durch seine Klebewirkung eine stärkere Bindung zu den Bodenaggregaten ausbilden, indem die Kohäsion erhöht wird (ZHANG et al., 2008; BRAX et al., 2020). Die Anwesenheit von Calcium verstärkt diese Wirkung zusätzlich (BRAX et al., 2020). In der Rhizosphäre sind diese Effekte am stärksten ausgeprägt und beeinflussen die hydraulische Leitfähigkeit des Bodens positiv (McCULLY und BOYER, 1997; BRAX et al., 2017; KROENER et al., 2018). Es besteht daher die Möglichkeit, dass die beobachteten positiven Auswirkungen des Humats auf die Stabilität der Aggregate in den Arbeiten von PICCOLO und MBAGWU (1990) sowie in weiteren Arbeiten ohne minimierte mikrobielle Aktivität teilweise auf die Sekretion von „Biogelen“ durch die Mikroorganismen zurückzuführen sind. In der vorliegenden Arbeit fehlt die Sekretion der Schleimstoffe, die sich eventuell positiv auf die Bodenstruktur ausgewirkt hätte.

Die Annahme, dass Dicarbonsäuren einen positiven Effekt auf die Bodenstabilität und Bodenstruktur besitzen, welche auf die Erkenntnisse aus dem ersten Perkolationsversuch mit Acetat, Succinat und Citrat zurückgeht, konnte im Perkolationsversuch mit Succinat und Humat für Humat nicht bestätigt werden. Obwohl Humat ein höheres Molekulargewicht ($226,14 \text{ g mol}^{-1}$) als Succinat ($118,09 \text{ g mol}^{-1}$) besitzt, war es durch die stärkere Affinität zur Calcium-Komplexierung nicht in der Lage, stabile Ton-Humus-Komplexe zu bilden (siehe Versuchsbeschreibung oben).

Die Hypothese *„Die Abnahme des Perkolatvolumens ist proportional zum Molekulargewicht des organischen Anions und folgt der Reihenfolge Humat > Succinat“* konnte aufgrund der geringen Reinheit des Humats nicht getestet werden.

4.7 Einfluss des Tongehalts auf das Perkulationsverhalten eines salinen, natriumreichen Unterbodens

Neben der organischen Substanz beeinflusst auch die Bodenart wesentlich die Bodenstruktur und Bodenstabilität unter salinen und natriumreichen Bedingungen. Insbesondere der Tongehalt und die Art der Tonminerale spielen eine entscheidende Rolle, da sie aufgrund ihrer Fähigkeit der Koagulation und der Peptisation zur Veränderung der Infiltration und Permeabilität und damit zu Veränderungen im Luft- und Wasserhaushalt des Bodens führen können (SHAINBERG et al., 1992; BOIX-FAYOS et al. 2001; QADIR und SCHUBERT, 2002; RUIZ-VERA und WU, 2006).

Im dritten Perkulationsversuch wurde der Einfluss eines steigenden Tongehalts (12 % auf 40 %) und der in der Tonfraktion enthaltenen Tonminerale auf das Perkulations- und Trübungsverhalten in einem salzreichen und natriumreichen Unterboden untersucht. Zusätzlich stand die Interaktion von Succinat mit den Tonmineralen unter steigendem Tongehalt im Fokus. Vorangegangene Versuche hatten bereits bei einem Tongehalt von 12 % einen kurzfristigen positiven Effekt von Succinat auf das Perkolatvolumen und die Trübung des Perkolats gezeigt (Kapitel 4.1 und 4.2).

Die Erhöhung des Tongehalts von 12 % bis 40 % unter nicht salinen und nicht natriumreichen Kontrollbedingungen (Kontrolle ohne Salze) führte innerhalb der drei Perkulationsdurchgänge zu keinen signifikanten Unterschieden im Perkulationsverhalten sowie dem Anteil an dispergiertem Ton in den Perkolaten (Abb. 12a und 12b). Mit der Steigerung des Tongehalts wurde zusätzliches Calcium,

das für die Fällung des Tons in der Tongewinnung verwendet wurde, ins System gebracht. Dies führte zu einer Erhöhung des ohnehin hohen Anteils an austauschbar gebundenem Calcium (Tab. 17). Durch ionische Bindung konnte Ca^{2+} Tonminerale verbinden und größere Tonaggregate entstehen lassen (SUMNER, 1993). Unter natriumreichen Bedingungen (Kontrolle ESP 6,6) konnte eine sukzessive Abnahme des Perkolatvolumens mit zunehmendem Tongehalt beobachtet werden. Dieses Verhalten war ebenfalls in der Versuchsreihe mit Succinat festzustellen (Abb. 12). Im Gesamtperkolatvolumen sowie in den Volumina der einzelnen Perkulationsdurchgänge waren die Unterschiede zwischen der Succinat-Variante und der natriumreichen Kontrolle bei einem Tongehalt von 12 % statistisch signifikant. Die Zugabe von Succinat führte zu einer Verbesserung des Perkulationsverhaltens.

Der Rückgang der Perkolation in der natriumreichen Kontrolle ist auf die Quellung und die Dispergierung des Tons zurückzuführen. Durch die intra-kristalline und/ oder inter-kristalline Quellung der Tonminerale, welche auf die Ausbildung einer diffusen Doppelschicht zurückgeht, entsteht eine Verengung der Bodenporen (SHANMUGANATHAN und OADES, 1982; AWEDAT et al., 2021). Wie bereits in Teilkapitel 4.1.1 beschrieben, wird unter niedrigeren elektrischen Leitfähigkeiten, bedingt durch die niedrige Salzkonzentration in der Außenlösung, die diffuse Doppelschicht dicker. Dadurch vergrößert sich der Abstand zwischen den Tonmineralen und der Quellungsdruck steigt. Die Quellung resultiert im Rückgang der wasserführenden Poren durch Verengung des Porendurchmessers (QUIRK und SCHOFIELD, 1955; QADIR und SCHUBERT, 2002). Insbesondere bei hoher Konzentration an monovalenten Kationen wie Na^+ kann die elektrostatische Anziehung zu den Tonmineralen gänzlich verloren gehen und es kommt zur

spontanen Dispergierung (NAIDU und RENGASYMY, 1993). Die kristalline Quellung ist zudem von der Art der Tonminerale anhängig. EMERSON (1977) stellte in seiner Arbeit fest, dass die kristalline Quellung bei Smektiten bis zu 25-fach höher als bei Kaoliniten ist. Da Smektite ca. 50 % der Tonfraktion des Versuchsbodens ausmachen, tragen diese am stärksten zur Quellung des Bodens und damit zur Verengung der wasserführenden Poren bei.

Die Quellung und Dispergierung von Tonmineralen hängen neben der Elektrolytkonzentration und der damit eingehenden Ausbildung der Doppelschicht, auch vom pH-Wert des Bodens und der (Netto-)Oberflächenladung (englisch: *net negative charge*) ab (SUAREZ et al., 1984). Die (Netto-)Oberflächenladung von Tonmineralen wird in permanente und variable Oberflächenladung unterteilt. Die permanente Oberflächenladung entsteht durch den isomorphen Ersatz. Dabei werden höherwertige durch niederwertige Kationen, z.B. Si^{4+} durch Al^{3+} , in den Oktaeder- und Tetraeder-Schichten ausgetauscht (BLUME et al., 2010; ZECH et al., 2014). Im Gegensatz dazu ist die variable Oberflächenladung pH-abhängig. Bei niedrigen pH-Werten können OH-Gruppen an Tonmineraloberflächen Protonen aufnehmen, was in einer zunehmenden positiven Ladung resultiert. Unter höheren pH-Werten hingegen entsteht eine stärker negative Oberflächenladung durch Abgabe der Protonen. Ist der Anteil an negativen und positiven Ladungen ausgeglichen, spricht man vom Ladungsnullpunkt, welcher als pH-Wert angegeben wird (pH_{pzc} , englisch: *point of zero charge*) (BLUME et al, 2010). Die Oberflächenladung variiert je nach der Art der Tonminerale. Sie steigt in der Reihenfolge Kaolinit < Illit < Smektit (CHOROM und RENGASAMY, 1995). Unter konstanten pH-Werten war die (Netto-)Oberflächenladung von Smektiten in den Arbeiten von CHOROM und RENGASANY (1995) um das sechs- bis achtfache größer

als die von Illit und Kaolinit. Dies spiegelte sich im Flockungsverhalten wider. So lagen Na-Smektite bei einer elektrischen Leitfähigkeit von $5,85 \text{ dS m}^{-1}$ geflockt vor, während bei Na-Illiten eine elektrische Leitfähigkeit von $4,54 \text{ dS m}^{-1}$ ausreichend war. Dreischichttonminerale neigen aufgrund ihrer höheren Oberflächenladung vermehrt zur Dispergierung. Nach HE et al. (2013) ist eine elektrische Leitfähigkeit von $< 6 \text{ dS m}^{-1}$ über alle Tonminerale hinweg für die Flockung notwendig. Die kritischen Koagulationskonzentrationen sind bei reinen Tonmineralen geringer als in Böden mit ähnlicher Tonmineralzusammensetzung (CHOROM et al., 1994).

Unter sauren Bedingungen neigen Smektite stärker zur Koagulation als unter neutralen bis alkalischen pH-Werten (KAUFHOLD et al., 2018). Bei $\text{pH} < 5$ werden die positiv geladenen Kanten der Smektite elektrostatisch an die negativ geladenen Flächen angelagert und koagulieren. Die kritische Koagulationskonzentration beträgt durch die hohe Variation in Größe und Oberflächenladung der Dreischichttonminerale zwischen 10 und 750 mmol L^{-1} (KAUFHOLD et al., 2018). Zu ähnlichen Ergebnissen kamen TOMBACZ und SZEKERES (1990, 2004). So war für die Koagulation von Smektiten bei $\text{pH} < 5$ eine kritische Koagulationskonzentration von 25 bis 250 mmol L^{-1} und bei $\text{pH} 8$ von bis zu 400 mmol L^{-1} nötig, wohingegen in der Studie von NOVICH und RING (1984) bei $\text{pH} < 8$ eine geringere kritische Koagulationskonzentration von 290 mmol L^{-1} ausreichend erschien.

Die neutralen bis alkalischen Bedingungen, mit $\text{pH} 7,4$ bis $7,7$ in den Succinat-Behandlungen, des Perkolationsversuchs dürften somit die Dispergierung der Tonminerale, insbesondere die der Dreischichttonminerale, verstärkt haben. Mit steigendem Tongehalt nahm jedoch durch die Fällung der Tonfraktion mit Calciumchlorid zur Tongewinnung die Dispergierung in den Tonstufen 25 bis 40% im Vergleich zu den Stufen 12% und 20% signifikant ab (Abb. 12b). Die höhere

Konzentration an bivalentem Calcium bei gleicher elektrischer Leitfähigkeit führte zur Flockung der Tonteilchen. Denn nach SPOSITO (2008) ist für die Flockung von Calcium-gesättigten Kolloiden eine sechzigfach geringere Elektrolytkonzentration als bei Natrium-gesättigten Kolloiden ausreichend.

Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass mit dem Anstieg des Tongehalts auch die Quellung der Tonminerale sukzessive zunahm, was zu einem stärkeren Rückgang der wasserführenden Grob- und Mittelporen und möglicherweise zur Blockierung dieser durch dispergierten Ton geführt haben könnte. Diese Veränderungen spiegeln sich im abnehmenden Perkolatvolumen mit jedem weiteren Perkolationsdurchgang bis zum Ausbleiben der Perkolationswider (Abb. 9a). Insbesondere die damit verbundene Abnahme der Elektrolytkonzentration in der Bodenlösung lässt darauf schließen, dass die Dicke der diffusen Doppelschicht zunahm und damit die Quellung und Dispergierung der Tonminerale (AWEDAT et al., 2021). Um Aussagen über den Anteil an dispergiertem Ton treffen zu können, sollte der Boden nach Beendigung des Perkolationsversuchs untersucht werden. In dieser Arbeit war es aufgrund der geringen Bodeneinwaage und weiterer Untersuchungen, wofür Bodenmaterial benötigt wurde, nicht möglich.

Die vorliegenden Versuchsergebnisse legen nahe, dass die Hypothese *„Die Abnahme des Perkolatvolumens in einem natriumreichen Unterboden ist proportional zum steigenden Tongehalt“* unterstützt wird.

4.8 Schlussfolgerung

In der vorliegenden Arbeit konnte für das Anion der Dicarbonsäure Bernsteinsäure ein positiver Effekt auf das Perkolatvolumen und die Perkolattrübung unter salinen, natriumreichen Bedingungen in mehreren Versuchen festgestellt werden. Für die weiteren niedermolekularen organischen Anionen (LMWOA) Acetat, Humat und Citrat konnte unter den vorliegenden Versuchsbedingungen kein strukturverbessernder Effekt bestätigt werden. Diese Ergebnisse decken sich mit den Beobachtungen von FRENKEL et al. (1992) und DURGIN und CHANEY (1984) die einen klaren Zusammenhang zwischen der Ladung der Anionen der Polycarbonsäuren und der Dispergierung von Tonmineralen feststellten.

Zudem konnte eine Affinität der organischen Anionen Acetat, Succinat, Humat und Citrat zur Calcium-Komplexierung festgestellt werden. Diese Komplexierung förderte unter natriumreichen Bedingungen die Dispergierung von Tonmineralen.

Andere wissenschaftliche Arbeiten, wie die von GAMBIER und SPOSITO (1991), RAMOS und HUERTOS (2014), und LACKOVIC et al. (2008), haben jedoch einen positiven Effekt der organischen Anionen auf die Dispergierung und Aggregation festgestellt. Die Ursachen für diese unterschiedlichen Befunde liegen oft in der Versuchsdurchführung und am Probenmaterial. Insbesondere der Gehalt an Ton und organischer Substanz im Probenmaterial sowie deren Zusammensetzung spielen eine bedeutende Rolle bei den Prozessen des Slakings, der Quellung und der Dispergierung.

Für zukünftige Versuche wäre es wichtig, den Anteil am dispergierten Ton, der nach Beendigung des Perkolationsversuchs in der Bodensäule verblieben ist, zu

analysieren. Denn durch Quellungs- und Dispergierungsprozesse und damit eingehende Verengung bzw. Reduktion der Grob- und Mittelporen, kann die Verlagerung der dispergierten Tonminerale erschwert werden. Dadurch könnte das Ausmaß der Dispergierung unterschätzt werden.

Zusammenfassung

Die räumliche Anordnung der festen Bodenbestandteile bestimmt die Bodenstruktur und beeinflusst somit die Anzahl und Form der Bodenporen, durch die Luft und Wasser in unterschiedlichen Anteilen zur Versorgung von Pflanzen und Bodenorganismen gelangen. Neben der Bodenart beeinflussen unter anderem die Menge und Art der organischen Substanz sowie der Anteil der an Bodenbestandteilen austauschbar gebundenen Ionen die Bodenstruktur. In Böden hiesiger Regionen können mehrwertige Kationen, insbesondere das zweiwertige Kation Calcium, durch elektrostatische Brückenbindungen zur Stabilisierung von Ton-Humus-Komplexen beitragen. Ein erhöhter Natriumanteil im Boden beeinträchtigt hingegen die Bodenstruktur erheblich, da Natrium als einwertiges Kation keine Brückenfunktion zwischen negativ geladenen Bodenbestandteilen übernehmen kann. Die damit verbundenen Prozesse Slaking, Quellung und Dispergierung verringern die hydraulische Leitfähigkeit und führen zu einer Beeinträchtigung des Luft- und Wasserhaushalts des Bodens.

Die beeinträchtigende Wirkung von Natrium auf die Bodenstruktur sowie der Einfluss verschiedener Bodenparameter, wie zum Beispiel der organischen Substanz und des pH-Werts, wurden in zahlreichen Untersuchungen nachgewiesen. Allerdings fehlte ein monokausaler Ansatz, bei dem jeweils ein Parameter variiert wurde, während die anderen konstant blieben. Ziel dieser monokausalen Studie war es, die Auswirkungen organischer Anionen und des Tongehalts auf die Prozesse der Quellung und Dispergierung und somit die Bodenstruktur eines salinen Natriumbodens mittels Perkolationsversuchen zu quantifizieren. Dabei wurden die organischen Anionen Acetat, Succinat, Citrat und Humat in den Konzentrationen

0,2 %, 0,4 %, 0,6 %, 0,8 % und 1,0 % zu einem nährstoffarmen Unterboden mit einem geringen Gehalt an organischer Substanz ($C_t < 2$ %) und mit einem prozentualen Anteil an austauschbar gebundenem Natrium von 6,6 zugeführt. Nach einer Inkubationszeit von 72 h wurden jeweils zehn Perkulationsdurchgänge durchgeführt, in dem die Bodensäulen mit 120 % der maximalen Wasserkapazität des Bodens bewässert wurden. Das erfasste Perkolatvolumen sowie die Trübung der Perkolate lieferten Erkenntnisse über die Quellungs- und Dispergierungsprozesse im Boden. Ziel war es zu überprüfen, ob eine Erhöhung der Konzentration organischer Anionen, die sich in der Anzahl der Carboxylgruppen und ihrer Molekülgröße unterscheiden, zu einer Verbesserung der Bodenstruktur eines salinen Natriumbodens durch die Bildung von Ton-Humus-Komplexen führt. Zudem sollten die Wechselwirkungen zwischen steigendem Tongehalt und der Applikation organischer Anionen sowie deren Auswirkungen auf bodendegradierende Prozesse herausgearbeitet werden.

Durch die Applikation von Succinat, das Anion einer niedermolekularen Dicarbonsäure, in den Konzentrationsstufen 0,6 % bis 1,0 % konnte das Perkolatvolumen durch die Ausbildung von organo-mineralischen Verbindungen kurzfristig in den ersten Perkulationsdurchgängen erhöht werden. Im Gegensatz dazu resultierte die Zugabe von Citrat (niedermolekulare Tricarbonsäure) und Humat (höhermolekulare Dicarbonsäure) in einer verstärkten Dispergierung der Tonminerale und einer Minderung der Mittel- und Grobporen. Der zugrundeliegende Mechanismus, wie auch bei Succinat in den späteren Perkulationsdurchgängen, lag in der Komplexbildung des Calciums durch das jeweilige organische Anion. Durch die Calcium-Komplexbildung wurden Sorptionsstellen, die ursprünglich durch Calcium besetzt waren, von anderen

Kationen wie Natrium besetzt und dadurch der Anteil an Natrium an der potenziellen Kationenaustauschkapazität erhöht. Durch die Zugabe des organischen Anions Acetat, das Anion einer Monocarbonsäure mit der geringsten Molekülgröße in diesem Ansatz, konnte mit den genutzten Methoden kein messbarer Effekt auf Quellungs- und Dispergierungsprozesse festgestellt werden.

Die schrittweise Erhöhung des Tongehalts von 12 % auf 40 % unter natriumreichen und salinen Bedingungen führte zu einer Verringerung des Perkolatvolumens durch Quellungsprozesse, jedoch nicht zu einem messbaren Anstieg der Trübung durch Dispergierung der Tonminerale. Eine Erklärung könnte sein, dass mit steigendem Tongehalt unter niedrigen elektrischen Leitfähigkeiten die Dicke der elektrischen Doppelschicht zunahm und somit die Quellungs- und Dispergierungsprozesse im Boden verstärkt wurden. Diese könnten zu einer Blockierung der Mittel- und Grobporen geführt haben, sodass dispergierte Tonpartikel nicht ins Perkolat verlagert werden konnten. In zukünftigen Perkolationsversuchen wäre empfehlenswert, den in der Bodensäule verbliebenen (dispergierten) Ton zu untersuchen und auf eine einheitliche elektrische Leitfähigkeit über alle Varianten hinweg zu achten, um eine bessere Grundlage für die Vergleichbarkeit der Varianten zu schaffen.

In dieser Arbeit konnte keine einheitliche elektrische Leitfähigkeit durch die Zugabe organischer Anionen in gleichen Konzentrationen erzielt werden, da die eingesetzten Anionen unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten aufwiesen. Zudem wurde auf eine Auswaschung überschüssiger Salze nach der Applikation der organischen Anionen verzichtet, um eine Veränderung der Bodenstruktur zu vermeiden.

Es wäre sinnvoll, die gewonnenen Erkenntnisse über die kurzfristigen positiven Effekte von Succinat in weiteren Versuchen zu überprüfen, insbesondere in Abhängigkeit vom Tongehalt auf die Perkolation in salinen Natriumböden. Dabei sollten Versuche unter niedrigeren elektrischen Leitfähigkeiten und mit unterschiedlichen Bodenarten, insbesondere mit einer variierenden Zusammensetzung von Tonmineralen, durchgeführt werden, um die Effekte präziser herauszuarbeiten. Sollten die bodenstrukturverbessernden Wirkungen von Succinat bestätigt werden, könnte dieses organische Anion als potenzielles Mittel zur Sanierung von Bodensodizität eingesetzt werden.

Summary

The spatial arrangement of solid soil components determines soil structure and thus influences the number and shape of soil pores through which air and water flow in varying proportions to support plants and soil organisms. In addition to soil type, factors such as the quantity and type of organic matter, as well as the proportion of exchangeably bound ions in soil components, also affect soil structure. In soils of the local regions, polyvalent cations, particularly the divalent cation calcium, can contribute to the stabilization of clay-humus complexes through electrostatic bridge bonding. Elevated sodium content in the soil significantly influences soil structure. The processes of slaking, swelling, and dispersion reduce hydraulic conductivity and lead to impairment of air and water balance.

The detrimental effect of sodium on soil structure, as well as the influence of various soil parameters such as organic matter and pH, has been demonstrated in numerous studies. However, a monocausal approach, in which one parameter is varied while keeping the others constant, has been lacking. The objective of this monocausal study was to quantify the effects of organic anions and clay content on the processes of swelling and dispersion, and thus on the soil structure of a saline sodium soil, using percolation experiments. To a subsoil with an exchangeable sodium percentage of 6.6, organic anions such as acetate, succinate, citrate, and humate were added at concentrations of 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, and 1.0%. After an incubation period of 72 h, ten percolation cycles were performed in each case by increasing the water supply to 120% of the maximum water holding capacity. The measured volume and turbidity of the percolates provided insights into the swelling and dispersion processes in the soil. The purpose of this study was to determine

whether an increase in the concentration of organic anions differing in number of carboxyl groups and molecular weight could improve soil structure through the enhanced formation of clay-humus complexes.

The application of succinate (low-weight dicarboxylate) in concentrations of 0.6% to 1.0% resulted in a short-term increase in percolate volume due to the formation of organo-mineral compounds. In contrast, the addition of citrate (low-weight tricarboxylate) and humate (higher-weight dicarboxylate) led to enhanced dispersion of clay minerals and a reduction of medium and coarse pores. This was caused, as also observed with succinate in later percolation cycles, by the complexation of calcium by the respective organic anion. Through calcium complexation, sorption sites previously occupied by calcium were occupied by other cations such as sodium, thereby increasing the proportion of sodium in the potential cation exchange capacity. With the techniques used, the addition of the organic anion acetate (low-weight monocarboxylate) had no significant impact on clay swelling and dispersion.

The gradual increase in clay content from 12% to 40% under saline-sodic conditions resulted in a reduction in percolate volume due to increasing swelling processes, but not in a measurable increase in turbidity caused by the dispersion of clay minerals. It was assumed that with increasing clay content under low electrical conductivity, the thickness of the electrical double layer increases, thus enhancing soil swelling and dispersion processes. These could lead to the blockade of medium- and coarse pores, preventing dispersed clay particles from being transferred to the percolate. In future percolation experiments, it would be advisable to examine the remaining (dispersed) clay in the soil column and to ensure consistent electrical conductivity across all variants to provide a better basis for comparability of the treatments. In

this study, a uniform electrical conductivity could not be achieved through the addition of organic anions in equal concentrations, as these anions exhibited different electrical conductivities. Furthermore, the leaching of excess salts after the application of the organic anions was omitted to avoid altering the soil structure.

It would be beneficial to verify the insights gained regarding the short-term positive effects of succinate in further experiments, particularly concerning the impact of clay content on percolation in saline sodium soils. These experiments should be conducted under lower electrical conductivity conditions and with different soil types, especially those with varying compositions of clay minerals, to elucidate the effects more precisely. If the soil structure-improving effects of succinate are confirmed, this organic anion could be considered a potential means for the remediation of soil sodicity.

Literaturverzeichnis

Ali, A., Biggs, A. J., Marchuk, A., & Bennett, J. M. (2019). Effect of irrigation water pH on saturated hydraulic conductivity and electrokinetic properties of acidic, neutral, and alkaline soils. *Soil Science Society of America Journal*, **83**(6), 1672-1682.

Alloway, B. J. (2012). Sources of heavy metals and metalloids in soils. In 'Heavy Metals in Soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability', Dordrecht: Springer, 115-117.

Audette, Y., Smith, D. S., Parsons, C. T., Chen, W., Rezanezhad, F., & Van Cappellen, P. (2020). Phosphorus binding to soil organic matter via ternary complexes with calcium. *Chemosphere*, **260**, 127624.

Awedat, A. M., Zhu, Y., Bennett, J. M., & Raine, S. R. (2021). The impact of clay dispersion and migration on soil hydraulic conductivity and pore networks. *Geoderma*, **404**, 115297.

Baziramakenga, R., Simard, R. R., & Leroux, G. D. (1995). Determination of organic acids in soil extracts by ion chromatography. *Soil Biology and Biochemistry*, **27**(3), 349-356.

Ben-Hur, M., & Lado, M. (2008). Effect of soil wetting conditions on seal formation, runoff, and soil loss in arid and semiarid soils—a review. *Soil Research*, **46**(3), 191-202.

Bergmann, J., & Kleeberg, R. (1998). Rietveld analysis of disordered layer silicates. *Materials Science Forum*, **278-281**, 300-305.

Blume, H. P., Brümmer, G.W., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Stahr, K., Wilke, B.-M. (2010). *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag.

Carter, M. R., Angers, D. A., Gregorich, E. G., & Bolinder, M. A. (2003). Characterizing organic matter retention for surface soils in eastern Canada using density and particle size fractions. *Canadian Journal of Soil Science*, **83**(1), 11-23.

Cass, A., & Sumner, M. E. (1982). Soil pore structural stability and irrigation water quality: II. Sodium stability data. *Soil Science Society of America Journal*, **46**(3), 507-512.

Chenu, C., & Cosentino, D. (2011). Microbial regulation of soil structural dynamics. In *'The Architecture and Biology of Soils: Life in Inner Space'* (Hrsg. K. Ritz & I. Young), Wallingford: CABI, 37-70.

Chenu, C., Le Bissonnais, Y., & Arrouays, D. (2000). Organic matter influence on clay wettability and soil aggregate stability. *Soil Science Society of America Journal*, **64**(4), 1479-1486.

Chorom, M., & Rengasamy, P. (1995). Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type. *European Journal of Soil Science*, **46**(4), 657-665.

Chorom, M., Rengasamy, P., & Murray, R. S. (1994). Clay dispersion as influenced by pH and net particle charge of sodic soils. *Soil Research*, **32**(6), 1243-1252.

Churchman, G. J., Skjemstad, J. O., & Oades, J. M. (1993). Influence of clay minerals and organic matter on effects of sodicity on soils. *Soil Research*, **31**(6), 779-800.

Corwin, D. L. (2003). *Soil salinity measurement*. In 'Encyclopedia of Water Science' (Hrsg. B. A. Steward & T. Howell). New York: Marcel Dekker, 852-860.

Delhaize, E., Ryan, P. R., & Randall, P. J. (1993). Aluminum tolerance in wheat (*Triticum aestivum* L.) (II. Aluminum-stimulated excretion of malic acid from root apices). *Plant Physiology*, **103**(3), 695-702.

Doebelin, N., & Kleeberg, R. (2015). Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *Journal of Applied Crystallography*, **48**(5), 1573-1580.

Dontsova, K. M., & Norton, L. D. (2002). Clay dispersion, infiltration, and erosion as influenced by exchangeable Ca and Mg. *Soil Science*, **167**(3), 184-193.

Durgin, P. B., & Chaney, J. G. (1984). Dispersion of kaolinite by dissolved organic matter from Douglas-fir roots. *Canadian Journal of Soil Science*, **64**(3), 445-455.

Emerson, W. W. (1977). *Physical properties and structure*. In 'Soil Factors in Crop Production in a Semi-arid Environment'. (Hrsg. J. S. Russell & E. L. Greacen), Brisbane: University of Queensland Press, 78–104.

Emerson, W. W. (1967). A classification of soil aggregates based on their coherence in water. *Soil Research*, **5**(1), 47-57.

Evanko, C. R., & Dzombak, D. A. (1998). Influence of structural features on sorption of NOM-analogue organic acids to goethite. *Environmental Science & Technology*, **32**(19), 2846-2855.

FAO. (2008). Harmonized World Soil Database (version 1.0), FAO, Rome, Italy and IIASA, Laxenburg, Austria.

Farahani, S., Majidi Heravan, E., Shirani Rad, A. H., & Noormohammadi, G. (2019). Effect of potassium sulfate on quantitative and qualitative characteristics of canola cultivars upon late-season drought stress conditions. *Journal of Plant Nutrition*, **42**(13), 1543-1555.

- Frenkel, H., Levy, G. J., & Fey, M. V. (1992). Clay dispersion and hydraulic conductivity of clay-sand mixtures as affected by the addition of various anions. *Clays and Clay Minerals*, **40**, 515-521.
- Gambier, P., & Sposito, G. (1991). Adsorption of citric acid by synthetic pseudoboehmite. *Clays and Clay Minerals*, **39**(4), 369-374.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., & McCarthy, J. F. (1994). Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environmental Science & Technology*, **28**(1), 38-46.
- Gustafsson, J. P. (2001). Modelling competitive anion adsorption on oxide minerals and an allophane-containing soil. *European Journal of Soil Science*, **52**(4), 639-653.
- He, Y., DeSutter, T. M., & Clay, D. E. (2013). Dispersion of pure clay minerals as influenced by calcium/magnesium ratios, sodium adsorption ratio, and electrical conductivity. *Soil Science Society of America Journal*, **77**(6), 2014-2019.
- Imas, P., Bar-Yosef, B., Kafkafi, U., & Ganmore-Neumann, R. (1997). Release of carboxylic anions and protons by tomato roots in response to ammonium nitrate ratio and pH in nutrient solution. *Plant and Soil*, **191**, 27-34.
- Imbufe, A. U., Patti, A. F., Burrow, D., Surapaneni, A., Jackson, W. R., & Milner, A. D. (2005). Effects of potassium humate on aggregate stability of two soils from Victoria, Australia. *Geoderma*, **125**(3-4), 321-330.

Jones, D. L. (1998). Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant and Soil*, **205**, 25-44.

Jones, D. L., & Brassington, D. S. (1998). Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. *European Journal of Soil Science*, **49**(3), 447-455.

Kaiser, K., & Guggenberger, G. (2000). The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry*, **31**(7-8), 711-725.

Kaufhold, S., Kaufhold, A., & Dohrmann, R. (2018). Comparison of the critical coagulation concentrations of allophane and smectites. *Colloids and Interfaces*, **2**(1), 12.

Kaufhold, S., & Dohrmann, R. (2008). Detachment of colloidal particles from bentonites in water. *Applied Clay Science*, **39**(1-2), 50-59.

Kheyrabi, D. (1968). Etude experimentale de l'influence de la composition granulometrique des terres leur stability structural. *Annales Agronomiques*, **19**, 129-152.

Kleber, M., Bourg, I. C., Coward, E. K., Hansel, C. M., Myneni, S. C., & Nunan, N. (2021). Dynamic interactions at the mineral-organic matter interface. *Nature Reviews Earth & Environment*, **2**(6), 402-421.

Kleber, M., Eusterhues, K., Keiluweit, M., Mikutta, C., Mikutta, R., & Nico, P. S. (2015). Mineral-organic associations: formation, properties, and relevance in soil environments. *Advances in Agronomy*, **130**, 1-140.

Kögel-Knabner, I. (2017). The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter: Fourteen years on. *Soil Biology and Biochemistry*, **105**, A3-A8.

Kögel-Knabner, I., & Kleber, M. (2011). Mineralogical, physicochemical, and microbiological controls on soil organic matter stabilization and turnover. *Handbook of Soil Sciences, Resource Management and Environmental Impacts*, 830.

Krippner, J. (2018). Bestimmung der Kationenaustauschkapazität nach modifizierter Mehlich-Methode. Unveröffentlicht.

Kroener, E., Holz, M., Zarebanadkouki, M., Ahmed, M., & Carminati, A. (2018). Effects of mucilage on rhizosphere hydraulic functions depend on soil particle size. *Vadose Zone Journal*, **17**(1), 1-11.

Lackovic, K., Johnson, B. B., Angove, M. J., & Wells, J. D. (2003). Modeling the adsorption of citric acid onto Mulloorina illite and related clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, **267**(1), 49-59.

Lagaly, G. (1993). *Reaktionen der Tonminerale*. In 'Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt' (Hrsg. Karl Jasmund), Darmstadt: Steinkopff, 89-167.

Lal, R., Bridge, B. J., & Collis-George, N. (1970). The effect of column diameter on the infiltration behaviour of a swelling soil. *Soil Research*, **8**(2), 185-193.

Le Bissonnais, Y., Blavet, D., De Noni, G., Laurent, J. Y., Asseline, J., & Chenu, C. (2007). Erodibility of Mediterranean vineyard soils: relevant aggregate stability methods and significant soil variables. *European Journal of Soil Science*, **58**(1), 188-195.

Levy, G. J., Rosenthal, A., Tarchitzky, J., Shainberg, I., & Chen, Y. (1999). Soil hydraulic conductivity changes caused by irrigation with reclaimed wastewater. *American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America*, **28**(5), 1658-1664.

Mamedov, A. I., Shainberg, I., & Levy, G. J. (2002). Wetting rate and sodicity effects on interrill erosion from semi-arid Israeli soils. *Soil and Tillage Research*, **68**(2), 121-132.

Mamedov, A. I., Shainberg, I., & Levy, G. J. (2000). Rainfall energy effects on runoff and interrill erosion in effluent irrigated soils. *Soil Science*, **165**(7), 535-544.

Marchuk, A., Rengasamy, P., & McNeill, A. (2013). Influence of organic matter, clay mineralogy, and pH on the effects of CROSS on soil structure is related to the zeta potential of the dispersed clay. *Soil Research*, **51**(1), 34-40.

Marchuk, A., & Rengasamy, P. (2012). Threshold electrolyte concentration and dispersive potential in relation to CROSS in dispersive soils. *Soil Research*, **50**(6), 473-481.

Matissek, R., Schnepel, F. M., & Steiner, G., (1992). *Lebensmittelanalytik*, 2. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag.

Mavi, M. S., Sanderman, J., Chittleborough, D. J., Cox, J. W., & Marschner, P. (2012). Sorption of dissolved organic matter in salt-affected soils: effect of salinity, sodicity and texture. *Science of the Total Environment*, **435**, 337-344.

Mbagwu, J. S. C., & Piccolo, A. (1989). Changes in soil aggregate stability induced by amendment with humic substances. *Soil Technology*, **2**(1), 49-57.

McCully, M. E., & Boyer, J. S. (1997). The expansion of maize root-cap mucilage during hydration. 3. Changes in water potential and water content. *Physiologia Plantarum*, **99**(1), 169-177.

McIntyre, D. S. (1958). Permeability measurements of soil crusts formed by raindrop impact. *Soil Science*, **85**(4), 185-189.

Mehlich, A. (1942). Rapid estimation of base-exchange properties of soil. *Soil Science*, **53**(1), 1-14.

Miller, L., & Peterson, E. A. (2015). *Greener Solvent Usage for Discovery Chemistry Analysis and Purification*. In 'Green Chemistry Strategies for Drug Discovery' (Hrsg. E. A. Peterson and J. B. Manley). The Royal Society of Chemistry, (4)66-93.

Milne, C. J., Kinniburgh, D. G., De Wit, J. C. M., Van Riemsdijk, W. H., & Koopal, L. K. (1995). Analysis of proton binding by a peat humic acid using a simple electrostatic model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(6), 1101-1112.

Naidu, R., & Rengasamy, P. (1993). Ion interactions and constraints to plant nutrition in Australian sodic soils. *Soil Research*, **31**(6), 801-819.

Naveed, M., Brown, L. K., Raffan, A. C., George, T. S., Bengough, A. G., Roose, T., Sinclair, I., Koebnick, N., Cooper, L., Hackett, C. A., P. D., & Hallett, P. D. (2017). Plant exudates may stabilize or weaken soil depending on species, origin and time. *European Journal of Soil Science*, **68**(6), 806-816.

Nelson, P. N., Barzegar, A. R., & Oades, J. M. (1997). Sodicity and clay type: influence on decomposition of added organic matter. *Soil Science Society of America Journal*, **61**(4), 1052-1057.

Northcote, K. H., & Skene, J. K. M. (1972). Australian soils with saline and sodic properties. Soil Publication No. **27**. *CSRIO, Australia Division of Soils*, 28-30.

Novich, B. E., & Ring, T. A. (1984). Colloid stability of clays using photon correlation spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, **32**, 400-406.

Oades, J. M. (1984). Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. *Plant and Soil*, **76**, 319-337.

Oster, J. D., Sposito, G., & Smith, C. J. (2016). Accounting for potassium and magnesium in irrigation water quality assessment. *California Agriculture*, **70**(2), 71-76.

Oster, J. D., & Jayawardane, N. S. (1998). *Agricultural management of sodic soils*. In 'Sodic soils: distribution, properties, management, and environmental consequences'. (Hrsg. M.E. Sumner and R. Naidu). New York: Oxford University Press, 126-147.

Panabokke, C. R., & Quirk, J. P. (1957). Effect of initial water content on stability of soil aggregates in water. *Soil Science*, **83**(3), 185-196.

Peak, D., Elzinga, E. J., & Sparks, D. L. (2001). *Understanding sulfate adsorption mechanisms on iron (III) oxides and hydroxides: results from ATR-FTIR spectroscopy*. In 'Heavy Metals Release in Soils', 167-190.

Piccolo, A., & Mbagwu, J. S. (1999). Role of hydrophobic components of soil organic matter in soil aggregate stability. *Soil Science Society of America Journal*, **63**(6), 1801-1810.

Piccolo, A., Pietramellara, G., & Mbagwu, J. S. C. (1997). Use of humic substances as soil conditioners to increase aggregate stability. *Geoderma*, **75**(3-4), 267-277.

Piccolo, A., & Mbagwu, J. S. C. (1994). Humic substances and surfactants effects on the stability of two tropical soils. *Soil Science Society of America Journal*, **58**(3), 950-955.

Piccolo, A., & Mbagwu, J. S. C. (1990). Effects of different organic waste amendments on soil microaggregates stability and molecular sizes of humic substances. *Plant and Soil*, **123**, 27-37.

Pronk, G. J., Heister, K., & Kögel-Knabner, I. (2011). Iron oxides as major available interface component in loamy arable topsoils. *Soil Science Society of America Journal*, **75**(6), 2158-2168.

Qadir, M., Schubert, S., Oster, J. D., Sposito, G., Minhas, P. S., Cheraghi, S. A., Murtaza, G., Mirzabaev, A., & Saqib, M. (2018). High-magnesium waters and soils: Emerging environmental and food security constraints. *Science of the Total Environment*, **642**, 1108-1117.

Qadir, M., & Schubert, S. J. L. D. (2002). Degradation processes and nutrient constraints in sodic soils. *Land Degradation & Development*, **13**(4), 275-294.

Quirk, J. P., & Schofield, R. K. (1955). The effect of electrolyte concentration on soil permeability. *Journal of Soil Science*, **6**(2), 163-178.

Ramos, M. E., & Huertas, F. J. (2014). Adsorption of lactate and citrate on montmorillonite in aqueous solutions. *Applied Clay Science*, **90**, 27-34.

Rasmussen, C., Heckman, K., Wieder, W. R., Keiluweit, M., Lawrence, C. R., Berhe, A. A., Blankinship, J. C., Crow, S. E., Druhan, J. L., Hicks Pries, C. E., Marin-Spiotta, E., Plante, A. F., Schädel, C., Schimel, J. P., Sierra, C. A., Thompson, A., & Wagai, R. (2018). Beyond clay: Towards an improved set of variables for predicting soil organic matter content. *Biogeochemistry*, **137**, 297-306.

Reeve, R. C., Bower, C. A., Brooks, R. H., & Gschwend, F. B. (1954). A comparison of the effects of exchangeable sodium and potassium upon the physical condition of soils. *Soil Science Society of America Journal*, **18**(2), 130-132.

Rengasamy, P. (2018). Irrigation water quality and soil structural stability: A perspective with some new insights. *Agronomy*, **8**(5), 72.

Rengasamy, P., & Marchuk, A. (2011). Cation ratio of soil structural stability (CROSS). *Soil Research*, **49**(3), 280-285.

Rengasamy, P. (2006). World salinization with emphasis on Australia. *Journal of Experimental Botany*, **57**(5), 1017-1023.

Rengasamy, P., & Sumner, M. E. (1998). *Processes involved in sodic behavior*. In `Sodic soils: distribution, properties, management, and environmental

consequences'. (Hrsg. M.E. Sumner and R. Naidu). New York: Oxford University Press, 35-50.

Ruiz-Vera, V. M., & Wu, L. (2006). Influence of sodicity, clay mineralogy, prewetting rate, and their interaction on aggregate stability. *Soil Science Society of America Journal*, **70**(6), 1825-1833.

Ryan, P. R., Delhaize, E., & Jones, D. L. (2001). Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots. *Annual Review of Plant Biology*, **52**(1), 527-560.

Scanlon, B. R., Reedy, R. C., Xu, P., Engle, M., Nicot, J. P., Yoxtheimer, D., Yang, Q., & Ikonnikova, S. (2020). Can we beneficially reuse produced water from oil and gas extraction in the US? *Science of The Total Environment*, **717**, 137085.

Schlautman, M. A., & Morgan, J. J. (1994). Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-size aluminum oxide particles: Influence of solution chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(20), 4293-4303.

Scott, D. B., Frail-Gauthier, J., Mudie, P. J., & Mudie, P. J. (2014). *Coastal Wetlands of the World: Geology, Ecology, Distribution and Applications*. Cambridge University Press.

Schubert, S. (2018). *Pflanzenernährung*. UTB (3. vollst. überarb. Aufl.). Stuttgart: Verlag Eugen Ulmer.

Schubert, S. (2008). *Biochemie: 19 Tabellen*. UTB. Stuttgart: Verlag Eugen Ulmer.

Shainberg, I., Levy, G. J., Rengasamy, P., & Frenkel, H. (1992). Aggregate stability and seal formation as affected by drops' impact energy and soil amendments. *Soil Science*, **154**(2), 113-119.

Shanmuganathan, R. T., & Oades, J. M. (1982). Effect of dispersible clay on the physical properties of the B horizon of a red-brown earth. *Soil Research*, **20**(4), 315-324.

Singer, A., & Huang, P. M. (1993). Humic acid effect on aluminum interlayering in montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, **57**(1), 271-279.

Singer, M. J., Southard, R. J., Warrington, D. N., & Janitzky, P. (1992). Stability of synthetic sand-clay aggregates after wetting and drying cycles. *Soil Science Society of America Journal*, **56**(6), 1843-1848.

Smith, C. J., Oster, J. D., & Sposito, G. (2015). Potassium and magnesium in irrigation water quality assessment. *Agricultural Water Management*, **157**, 59-64.

Sparks, D. L., Singh, B., & Siebecker, M. G. (2022). *Environmental Soil Chemistry*. Amsterdam: Academic Press, an imprint of Elsevier Science.

Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils*. New York: Oxford university press.

Sposito, G., Skipper, N. T., Sutton, R., Park, S. H., Soper, A. K., & Greathouse, J. A. (1999). Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **96**(7), 3358-3364.

Steffens, D., & Schubert, S. (2011): *Agrikulturchemisches Praktikum*. Berlin: Verlag Dr. Köster, 108-111.

Stevenson, F. J. (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York: John Wiley & Sons.

Suarez, D. L., Rhoades, J. D., Lavado, R., & Grieve, C. M. (1984). Effect of pH on saturated hydraulic conductivity and soil dispersion. *Soil Science Society of America Journal*, **48**(1), 50-55.

Sumner, M. E. (1993). Sodic soils - New perspectives. *Soil Research*, **31**(6), 683-750.

Tisdall, J. M., & Oades, J. M. (1982). Organic matter and water-stable aggregates in soils. *Journal of Soil Science*, **33**(2), 141-163.

Tombacz, E., & Szekeres, M. (2004). Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*, **27**(1-2), 75-94.

Tombacz, E., Dobos, A., Szekeres, M., Narres, H. D., Klumpp, E., & Dekany, I. (2000). Effect of pH and ionic strength on the interaction of humic acid with aluminium oxide. *Colloid and Polymer Science*, **278**, 337-345.

Tombacz, E., Ábrahám, I., Gilde, M., & Szántó, F. (1990). The pH-dependent colloidal stability of aqueous montmorillonite suspensions. *Colloids and Surfaces*, **49**, 71-80.

Tributh, H., & Lagaly, G. (1986). Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. I. *Aufbereitung der Proben im Labor. GIT-Fachzeitschrift für das Laboratorium*, **30**, 524-529.

U.S. Salinity Laboratory Staff. (1954). *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils*. USDA Handbook No. 60. U.S. Government Printing Office: Washington, DC.

Van Olphen, H. V. (1977). *An introduction to Clay Colloid Chemistry, for Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientists*. 2nd Edition. New York: Wiley.

Violante, A., & Caporale, A. G. (2015). Biogeochemical processes at soil-root interface. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, **15**(2), 422-448.

Wagai, R., Kajiura, M., & Asano, M. (2020). Iron and aluminum association with microbially processed organic matter via meso-density aggregate formation across soils: organo-metallic glue hypothesis. *Soil Discussions*, **2020**, 1-42.

Zech, W., Schad, P., & Hintermaier-Erhard, G. 2014. *Böden der Welt: Ein Bildatlas* (2nd ed. 2014). Berlin, Heidelberg: Springer.

Zhang, B., Hallett, P. D., & Zhang, G. (2008). Increase in the fracture toughness and bond energy of clay by a root exudate. *European Journal of Soil Science*, **59**(5), 855-862.

Zhao, L., Sun, Y., Zhang, X., Yang, X., & Drury, C. F. (2006). Soil organic carbon in clay and silt sized particles in Chinese mollisols: Relationship to the predicted capacity. *Geoderma*, **132**(3-4), 315-323.

Internetquellen:

Chemical book a (zuletzt aufgerufen am 27.10.2024)

https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9357387.htm

Chemical book b (zuletzt aufgerufen am 27.10.2024)

https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7304246.htm

Danksagungen

Ohne die Unterstützung vieler Menschen wäre diese Dissertation in ihrer jetzigen Form nicht möglich gewesen. Ihnen allen gilt mein tiefster Dank.

Mein besonderer Dank geht an **Prof. Dr. Sven Schubert**, der mir die Möglichkeit zur Promotion am Institut für Pflanzenernährung eröffnet und mich mit großem Vertrauen in allen Phasen der Arbeit begleitet hat.

Ein weiteres Dankeschön möchte ich **Prof. Dr. Jan Siemens** aussprechen, der sich bereit erklärt hat, als Zweitgutachter diese Arbeit zu begleiten.

Für die tolle Unterstützung im Labor danke ich herzlich **Elke Kauffeld-Strauch** und **Alexandra Neeb**, insbesondere für die vielen durchgeführten Messungen an Perkolaten und Bodenproben. Ein ebenso großer Dank gilt **Kristian Ufer** und seinem Team vom BGR, **Ines Muldner** und **Boris Mogwitz**, die die Analyse der Tonminerale ermöglichten.

Für ihre wertvollen Denkanstöße, das Korrekturlesen und die wunderbare Begleitung durch meine Promotionszeit danke ich von Herzen **Julia Beck**, **Dr. Franziska Faust**, **Dr. Tabea Selzer** und **Dr. Johanna Krippner**. Außerdem danke ich **Marco Heßler**, **Dr. Thomas Klintzsch** und **Ann-Kathrin Nimführ**, mit denen ich das Büro und viele tolle Momente geteilt habe.

Mein Dank richtet sich auch an alle Mitarbeiter, Studenten und wissenschaftlichen Hilfskräfte des Instituts für Pflanzenernährung für ihre Anregungen, schönen Momente und die hilfreichen Gespräche. Insbesondere gilt mein Dank **Prof. Dr. Diedrich Steffens**, durch den ich den Weg zum Institut gefunden habe und der immer mit Rat zur Seite stand.

Abschließend möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken. Besonders danke ich meiner Schwester **Kristina** und **Lukas**, die mich durch diese intensive Zeit begleitet und stets unterstützt haben.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis niedergelegt sind, eingehalten.

.....

.....

Datum, Ort

Unterschrift: (Katja Michaelis)