

Hydrochemische Untersuchungen zum Versauerungszustand der Waller Quelle, nördlicher Teutoburger Wald

Jürgen LETHMATE und Birgit SCHNEIDER

3 Abbildungen und 5 Tabellen

Abstract

LETHMATE, J., SCHNEIDER, B.: Hydro-chemical investigations on the acidification state of the Waller Spring, northern Teutoburg Forest. - *Hercynia N. F.* 52 (2019): 29 – 42.

To examine the mostly hypothetical speculations about the acidification state of the Teutoburg Forest by using further empirical data, this article analyses the hydro-chemical characteristics of a spring water in an acidophilic beech forest of the northern Teutoburg Forest, the Waller Mountain. The spring water data are evaluated on the basis of usual indicators of water acidification. An acidification quotient < 1 , a negative alkalinity of $-0,62 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$, an acidification grade of pH 4.0 and a concentration of aluminium of 4.8 mg L^{-1} assign the acidification degree "strongly acidified" to the spring. The typification of the spring water confirms this classification: aluminum dominates the cation side, sulphate the anion side of the equivalent rank, hydrogen carbonate is missing. Indeed, the concentration of aluminium, the key substance of anthropogenic acidification, has declined between 2003 and 2018 and, thus, suggests a de-acidification, but without removing the acidification. The alkalinity of the spring water is still so deeply negative that the spring stand is far from recovering biocoenotically.

Keywords: Waller Spring, Teutoburg Forest, water acidification, negative alkalinity, delayed de-acidification

1 Einleitung

Der Teutoburger Wald hinterlässt in der Literatur zur Gewässerversauerung ein ambivalentes Bild. Im klassischen Kartierungsprojekt zur Gewässerversauerung in Deutschland aus den 1980er Jahren wird er ebenso wenig genannt wie in zahlreichen anderen Studien dieses Zeitraumes (z.B. KRIETER 1988, LEHMANN et al. 1989). Zur gleichen Zeit stufen ihn manche Autoren aufgrund seiner Barrierefunktion gegenüber den Luftmassen des Rhein-Ruhr-Gebietes als hypothetisch gefährdet ein (LÜKEWILLE et al. 1984). In neueren Übersichten zur Gewässerversauerung in Deutschland bleibt er entgegen empirisch dokumentierter Versauerungskriterien (LETHMATE & SCHNEIDER 2001) wiederum unerwähnt (BITTERSOHL et al. 2004). Auch alle bisher veröffentlichten regionalen Daten zur Gewässerversauerung des Landes Nordrhein-Westfalen übergehen den Teutoburger Wald völlig (zuletzt CORING & BÄTHE 2002).

Eigene Untersuchungen zur Quellwasserversauerung wurden im nordwestlichen Ausläufer des Teutoburger Waldes im Birgter Berg durchgeführt (Zusammenfassung in LETHMATE 2013). Während

diese Arbeiten sich auf Quellen mit Nadelwald (Kiefer) im oberirdischen Einzugsbereich bezogen, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit den hydrochemischen Parametern einer Quelle in einem Laubwald-dominierten oberirdischen Einzugsbereich (Buche) östlich vom Birgter Berg im Waller Berg/Dörenther Osning. Von diesem Quellstandort liegt bisher nur eine hydrochemisch-bodenmineralogische Analyse aus dem Jahr 2003 vor (LETHMATE & BUTZ-BRAUN 2017). Diese Arbeit stellt die hydrochemischen Versauerungskennwerte auf eine quantitativ breitere Datenbasis.

2 Untersuchungsgebiet

Die beprobte Waller Quelle (WQ) ist eine von zwei Quellen im Waller Berg, in der Deutschen Grundkarte DGK 1:5000 Brochterbeck Holthausen (Koordinaten 3416 Rechts 5788 Hoch) „De Waller Biärg“ genannt. Während diese Quelle noch schüttet, ist die östlich davon in der DGK noch eingetragene Quelle ausgetrocknet. Die Quelle hat im Laufe der Jahre ihre Oberhangposition hangabwärts verlagert (Abb. 1). Das Einzugsgebiet (Abb. 2) ist ein Kerbtal mit einem atlantischen Drahtschmielen-Buchenwald (*Deschampsia flexuosae-Fagetum typicum*, POLLMANN & LETHMATE 2003). Der Laubwald wird in Kammlage allerdings von Kiefern (*Pinus sylvestris*) abgelöst, weiter ostwärts durchschneiden ihn Fichtenbestände (*Picea abies*). Bis zum Beginn des letzten Jahrhunderts wurde der Teutoburger Wald noch als „große Höhenheide“ beschrieben, Jahrhunderte lang war das Bergland baumlos (historische Karten in LETHMATE 2013).

Die Talhänge des Untersuchungsgebietes (UG) sind von Sandsteinfelsen durchzogen, die den Teutoburger Wald in diesem Abschnitt kennzeichnen (KELLER 1962). Einer von ihnen ist in der DGK als Varusfelsen eingetragen, ein weiterer in unmittelbarer Nachbarschaft ist eine ebenfalls in der DGK verzeichnete Fledermaushöhle. Die Geologie ist im Einzugsgebiet eine komplexe Abfolge von Osningsandstein (ungegliedertes Hauterive bis Apt, Gravenhorster Sandstein, Dörenther Sandstein). Nach sedimentpetrographischen Untersuchungen besteht der überwiegend dickbankige, ungeschichtete, meistens feinkörnige Osningsandstein zu über 95 % aus Quarz, ist also ein nahezu reiner Quarzsandstein; der Gehalt an Feldspäten, Glimmern, Schwermineralien und Kaolinit ist sehr gering (HENDRICKS & SPEETZEN 1983). Karbonatgehalte sind durchweg an nesterartige Fossilienanreicherungen gebunden, „der eigentliche Sandstein ist normalerweise frei von Karbonat“ (SPEETZEN 2010: 18). Die Böden sind Podsole und Podsol-Braunerden, in Unterhanglage mit tiefgründiger äolischer Sandlössauflage. Abbildung 3 vermittelt einen Eindruck über die Deckschicht (Abb.3). Die starke Versauerung des Gebietes wird durch die geringen Boden-pH-Werte $< 3,5$ in 0,01 M CaCl_2 (Kammlage) bis in einer Tiefe von 60 cm deutlich; in Hanglage betrug sie in 60 cm Tiefe noch $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 4,1.

Die Quelle entwässert mit meist wahrnehmbarer Schüttung am Mittelhang, das Quellwasser versickert aber schnell in einer etwa 1 m² großen, laubbedeckten Fläche, ohne einen Quellbach auszubilden. Stärkere Schüttungen hinterlassen jedoch eine hangabwärts gerichtete durchfeuchtete Laubrinne. Im Entwicklungsmodell der für den Teutoburger Sandsteinkamm typischen *Sphagnum*-Quellen entspricht die WQ dem Laubwaldstadium (WÄCHTER 1994). Ihr Umfeld ist nur spärlich mit Keimlingen und Sträuchern der Stechpalme (*Ilex aquifolium*) bewachsen und noch frei von Moosansiedlungen, aber durchsetzt von Totholz (Abb. 2). Im Sommer trocknet die WQ aus, schüttet also nur periodisch. Im extremen Trockenjahr 2018 waren Beprobungen bis Anfang Juni möglich. Die Monatstemperaturen im

Zeitraum Januar bis Dezember 2018 wichen nach meteorologischen Aufzeichnungen des ca. 30 km entfernten Flughafens Münster-Osnabrück in 10 Monaten vom 30jährigen Mittel nach oben ab. Die Niederschläge lagen in 8 Monaten < 80 % des Monatsmittelwertes der Klimanormalperiode 1961-1990 und bezifferten sich auf durchschnittlich 42,9 mm (Spannbreite 8,9 – 101,5 mm), während das langjährige Mittel 858 mm beträgt (Kammlage Tecklenburg).

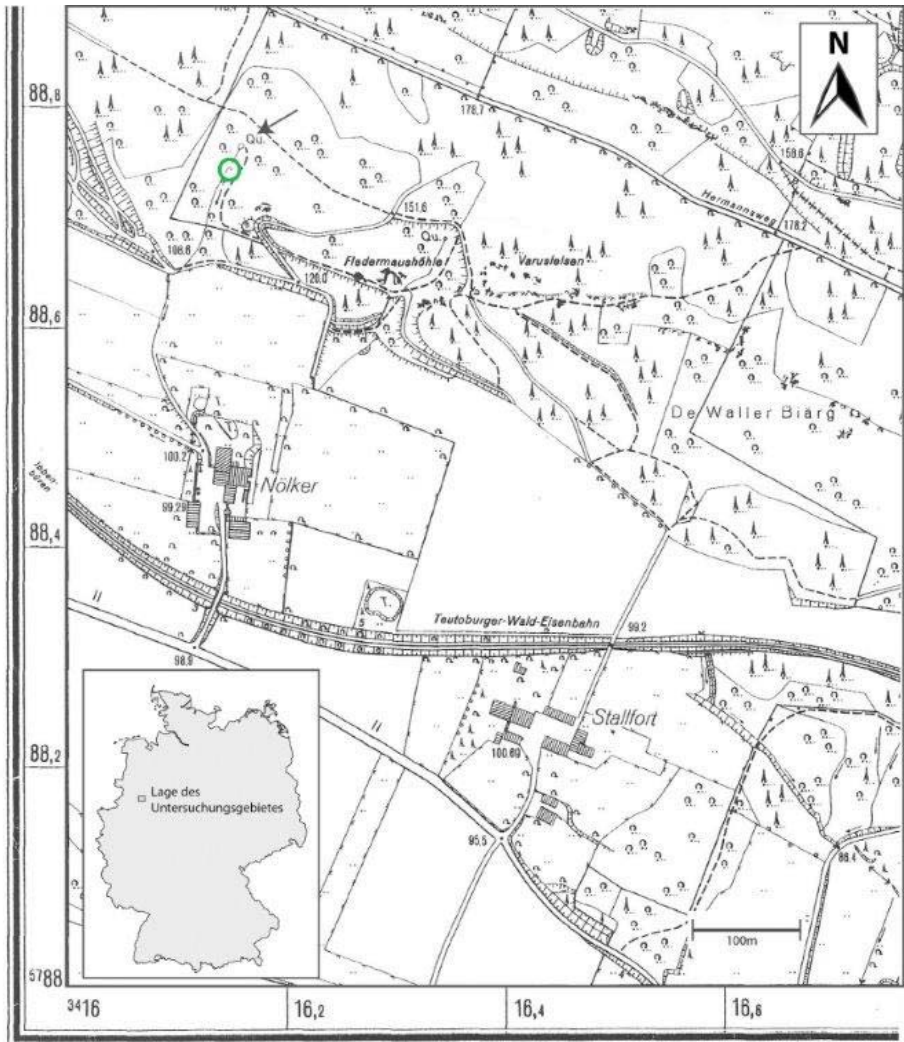


Abb. 1 Standort der Waller Quelle (grün) im Untersuchungsgebiet nördlicher Teutoburger Wald; Ausschnitt DGK 1:5000 3416 Rechts, 5788 Hoch Brochterbeck, Holthausen.

Fig. 1 Location of the Waller Spring (green) in the research area northern Teutoburg Forest, map section DGK 1:5000 3416 right, 5788 high Brochterbeck, Holthausen.

Über Jahrzehnte waren die sauren Depositionen im UG hoch, der Depositionstyp ist infolge des in das norddeutsche Intensivtierhaltungsgebiet ausstreichenden Teutoburger Waldes ammoniumgeprägt (LETHMATE et al. 2002). Der Gesamtsäureeintrag liegt auch heute noch mit ca. $1,5 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ deutlich über der kritischen Belastungsgrenze (Critical Load) des basenarmen Teutoburger Sandsteinzuges von $0,43 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ (LETHMATE 2013).



Abb. 2 Einzugsgebiet der Waller Quelle und Quellstandort (grüner Kreis) (Fotos: J. Lethmate, 06.03.2018).

Fig. 2 Catchment area of the Waller Spring and spring (green circle) (photos: J. Lethmate, 06.03.2018).



Abb. 3 Sandlöss-Deckschicht im Hangbereich des Untersuchungsgebietes. (Foto: J. Lethmate, 06.03.2018).

Fig. 3 Sandy loess top layer in the slope of the research area (photo: J. Lethmate, 06.03.2018).

3 Methode

Die Beprobung fand immer aus der fließenden Welle am Quellmund statt (Abb. 2). Für die nachfolgende Analytik erfolgte die Beprobung in verschiedenen Probenahmegefäßen. Die Proben für die Metallanalytik wurden mittels HNO_3 stabilisiert. Die hydrochemischen Laboranalysen der Proben wurden wie folgt durchgeführt: pH/LF mit WTW pH 7110 bzw. Cond 7110. Die Anionen F^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} sowie die Alkali- und Erdalkaliumionen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Ammonium (NH_4^+)

wurden mit dem Aquion IC-System incl. Degaser von Thermo Fisher Scientific GmbH gemessen. Die Analyse des Siliciums (Si), Strontiums (Sr) und der Schwermetalle erfolgte mit dem AAS-System contraAA 700 (Analytic Jena). Die Parameter DOC und TN wurden nach Membranfiltration (Celluloseacatat 0,45 μm) mit einem Multi N/C 3100 der Fa. Analytic Jena AG in den wässrigen Proben gemessen. Die Phosphatkonzentrationen lagen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 mg L^{-1} . Hydrogenkarbonat blieb unberücksichtigt, seine Konzentration ist bei den gegebenen niedrigen pH-Werten vernachlässigbar.

Gefährdung (geogener Ausgangszustand)	Versauerung (anthropogen verändert)	Stufe	Alkalinität [$\text{mmol}_e \text{L}^{-1}$]	pH	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}/$ $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$	Al [mg L^{-1}]
schwach gefährdet	schwach versauert	1	0,8 - \leq 2,0	6,5 - \leq 7,0	3 - \leq 8	0
mäßig gefährdet			0,4 - $<$ 0,8	6,0 - $<$ 6,5	2 - $<$ 3	$>$ 0 - 0,05
stark gefährdet	mäßig versauert	2	0,0 - $<$ 0,04	5,0 - $<$ 6,0	1 - $<$ 2	$>$ 0,05-0,2
	stark versauert	3	$<$ 0,0	$<$ 5,0	$<$ 1	$>$ 0,2

Tab.1 Stufen der Gefährdung und Versauerung von Gewässern. Nach BLfW 1997: 31.

Table 1 Degrees of endangering and acidification of waters. After BLfW 1997: 31.

Insgesamt standen aufgrund des extremen Trockenjahres nur 10 Datensätze zur Verfügung. Davon mussten zusätzlich zwei Datensätze (20./30.03.) gestrichen werden, da aufgrund von kurz vorher stattfindenden Starkregenereignissen eine Verdünnung zu vermuten war, die sich in einer deutlichen Verringerung der Parameterkonzentrationen widerspiegelte. Von allen Einzelanalysen wurde die Ionenbilanz mit Al berechnet sowie eine Korrelation nach SPEARMAN durchgeführt. Die Auswertung berücksichtigt Indikatoren der Gewässerversauerung, die in der einschlägigen Literatur häufig angewandt werden (BLfW 1997, HINDERER & EINSELE 1998, SCHOEN 1985, STEINBERG 1992, ZAHN 1990) und bilanziert sie gemäß der Gefährdungsstufen und Versauerung von Grundwässern (Tab. 1). In früheren hydrologischen Arbeiten (LETHMATE 2011, LETHMATE & LETHMATE 1990) wurden die Versauerungsindikatoren mit Meersalzkorrektur berechnet. Darauf wird hier verzichtet. Zum einen sind die Unterschiede mit Ausnahme küstennaher Gebiete minimal, zum anderen setzt die Meersalzkorrektur voraus, dass das gesamte Chlorid aus dem Meersalz stammt (ZAHN 1990). Letzteres ist im UG mit Anteilen von HCl-Chlorid nicht der Fall (LETHMATE 2013).

Darüber hinaus wurde der Quellwassertyp nach den äquivalenten Ionenanteilen ermittelt, ein Ansatz, der von manchen Autoren anschaulicher als die herkömmlichen Versauerungsmodelle bewertet wird (BAUER et. al. 1988). In der Typeneinteilung werden die Ionen der Häufigkeit nach genannt; Ionen mit einem %-Äquivalentanteil von $>$ 50 werden kursiv, zwischen 20 und 50 normal und zwischen 10 und 20 in Klammern gesetzt.

Tab. 2 Hydrochemische Kennwerte der Waller Quelle mit Ionenbilanz; ISD = Ionensummindifferenz, TN_b = gesamter gebundener Stickstoff (Total Nitrogen bound), Summenparameter aus $N_{org} + N_{anorg}$ ($N_{anorg} = NH_4-N + NO_3-N + NO_2-N$).

Table 2 Hydro-chemical characteristics of the Waller Spring with ion balance; ISD = ion summation difference, TN_b = Total Nitrogen bound, sum parameter of $N_{org} + N_{anorg}$ ($N_{anorg} = NH_4-N + NO_3-N + NO_2-N$).

Parameter	Einheit	13.01.18	28.01.18	18.02.18	05.03.18	10.04.18	23.04.18	16.05.18	07.06.18
pH		3,98	3,97	3,99	3,96	4,01	3,98	4,06	4,07
Lf	$\mu S\ cm^{-1}$	261	258	261	169	267	273	275	276
Ca^{2+}	$mg\ L^{-1}$	11,08	9,03	9,49	5,88	11,13	11,25	11,58	12,71
Mg^{2+}	$mg\ L^{-1}$	2,93	2,86	3,05	1,76	3,76	3,83	4,06	4,42
Na^+	$mg\ L^{-1}$	10,92	10,94	11,40	6,39	11,66	11,72	11,35	11,57
K^+	$mg\ L^{-1}$	7,40	2,76	3,00	1,65	2,56	2,51	2,84	3,58
Fe^{2+}	$mg\ L^{-1}$	0,054	0,077	0,038	0,019	0,040	0,061	0,082	0,086
Mn^{2+}	$mg\ L^{-1}$	0,084	0,060	0,102	0,086	0,098	0,171	0,132	0,150
Al^{3+}	$mg\ L^{-1}$	4,18	3,44	5,21	4,96	3,89	5,39	5,70	5,65
NH_4^+	$mg\ L^{-1}$	0,23	0,23	0,22	0,31	0,24	0,08	0,29	0,25
Si^{2+}	$mg\ L^{-1}$	0,162	0,094	0,217	0,196	0,220	0,346	0,243	0,262
Cl^-	$mg\ L^{-1}$	20,67	16,54	17,59	9,98	17,73	16,99	19,66	19,84
PO_4^{3-}	$mg\ L^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO_4^{2-}	$mg\ L^{-1}$	37,50	36,40	38,50	23,10	41,90	40,60	45,60	46,50
NO_3^-	$mg\ L^{-1}$	45,77	44,01	43,82	23,82	43,17	41,03	43,48	42,41
PO_4^{3-}	$mg\ L^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
KS*	$mmol_c\ L^{-1}$	1,945	1,634	1,899	1,335	1,893	2,070	2,141	2,249
AS*	$mmol_c\ L^{-1}$	2,103	1,935	2,005	1,147	2,069	1,987	2,206	2,212
ISD mit Al	%	-3,90	-8,41	-2,72	7,58	-4,45	2,05	-1,49	0,82
Si	$mg\ L^{-1}$	5,02	3,88	4,70	1,01	2,54	5,33	4,18	4,51
Pb	$mg\ L^{-1}$	0,17	0,14	0,29	0,20	0,19	0,33	0,25	0,24
Zn	$mg\ L^{-1}$	0,21	0,20	0,26	0,23	0,25	0,32	0,32	0,31
Cd	$\mu g\ L^{-1}$	6,08	2,74	10,30	11,06	3,41	2,90	12,36	13,50
Cu	$\mu g\ L^{-1}$	1,37	3,17	5,50	2,41	6,98	2,17	7,20	10,90
Ni	$\mu g\ L^{-1}$	6,65	8,90	15,91	6,81	13,16	22,50	21,50	26,10
Co	$\mu g\ L^{-1}$	5,88	16,18	9,49	8,54	7,84	2,40	11,51	16,74
Cr	$\mu g\ L^{-1}$	9,28	2,41	10,65	4,22	7,89	6,59	7,39	1,94
F	$mg\ L^{-1}$	0,56	0,53	0,55	0,34	0,52	0,50	0,46	0,45
DOC	$mg\ L^{-1}$	12,45	8,57	29,56	5,80	8,76	8,33	7,48	7,99
TN_b	$mg\ L^{-1}$	10,54	10,16	10,13	5,91	9,97	9,70	11,17	10,79
N_{anorg}	$mg\ L^{-1}$	10,52	10,12	10,07	5,62	9,94	9,33	10,05	9,78
N_{org}	$mg\ L^{-1}$	0,02	0,03	0,05	0,29	0,02	0,36	1,12	1,01

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Parameterliste (Tab.2) enthält alle 25 gemessenen Kennwerte sowie die Ionenbilanz. Die mittlere Leitfähigkeit von $255 \mu\text{S cm L}^{-1}$ weist die Quelle als typische Silikatquelle aus ($15 - 300 \mu\text{S cm L}^{-1}$). Die pH-Werte von $3,96 - 4,07$ müssen als extrem niedrig bewertet werden und scheinen von organischen Säuren mit beeinflusst zu sein. Gelten DOC-Konzentrationen $> 5 \text{ mg L}^{-1}$ als hoch (STEINBERG 1992), sind die DOC-Konzentrationen der WQ mit durchschnittlich $11,1 \text{ mg L}^{-1}$ (Spannbreite $5,8 - 29,56 \text{ mg L}^{-1}$) sehr hoch. Dies weist auf hohe Mineralisierungsraten in den Oberböden des Einzugsbereiches hin.

Tab. 3 Stufen der Gefährdung und Versauerung der Waller Quelle nach Versauerungskriterien des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft (vgl. Tab.1).

Table 3 Degrees of endangering and acidification of the Waller Spring after the acidification criteria of the Bavarian State Office for Water Management (see Table 1).

Probe	Gefährdung (geogener Ausgangszustand)	Versauerung (anthropogen verändert)	Stufe	Alkalinität [mmol _e L ⁻¹]	pH	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ / SO ₄ ²⁻ +NO ₃ ⁻	Al [mg L ⁻¹]
Mittel	stark gefährdet	stark versauert	3	-0,64	4,0	0,53	4,8
13.01.18	stark gefährdet	stark versauert	3	-0,63	4,0	0,52	4,2
28.01.18	stark gefährdet	stark versauert	3	-0,77	4,0	0,47	3,4
18.02.18	stark gefährdet	stark versauert	3	-0,78	4,0	0,48	5,2
05.03.18	stark gefährdet	stark versauert	3	-0,43	4,0	0,51	5,0
10.04.18	stark gefährdet	stark versauert	3	-0,64	4,0	0,55	3,9
23.04.18	stark gefährdet	stark versauert	3	-0,50	4,0	0,58	5,4
16.05.18	stark gefährdet	stark versauert	3	-0,76	4,1	0,55	5,7
07.06.18	stark gefährdet	stark versauert	3	-0,59	4,1	0,60	5,6

Das Quellwasser ist nach dem Silicium-Gehalt von durchschnittlich $3,89 \text{ mg L}^{-1}$ Si in Bezug auf die Quarz-Löslichkeit untersättigt (vgl. HEINRICHS et al. 1994) und indiziert damit kurze Fließwege und geringe Aufenthaltszeiten. Die hohen Aluminium-Gehalte lassen sich durch die nachgewiesene depositionsbedingte de-Al-Chloritisierung erklären (BUTZ-BRAUN & LETHMATE 2005, LETHMATE & BUTZ-BRAUN 2017, LETHMATE et al. 2004) und belegen zusammen mit den niedrigen pH-Werten nach der Klassifikation von BÖHMER & RAHMANN (1992) eine extreme Säurestufe. Die Al-Konzentrationen dokumentieren zudem eluviale Bedingungen der Böden bis in größere Tiefen. Diese Bodenzustände und Verlagerungsbedingungen sind auch für Schwermetalle (SM) relevant, das UG zählt zu den Einzelflächen der nordrhein-westfälischen Mittelgebirge mit hohen SM-Gehalten (GEHRMANN 2013),

die in einer eigenen Untersuchung für Blei bestätigt wurden (SCHNEIDER et al. 2013). Die in der Quelle ermittelten Pb-Konzentrationen sind aktuell mit anderen Quellstandorten des UG vergleichbar und über die Jahre rückläufig (LETHMATE 2011, LETHMATE et al. 2017). Ähnliche Beobachtungen können auch auf Mangan übertragen werden. Generell lassen die SM-Konzentrationen keine Verallgemeinerungen zu (BEIERKUHNLEIN 1994). Infolge der tiefgründigen Versauerung des UG, welche sich auch in niedrigen pH-Werten der Quellwässer widerspiegelt, ist mit einer erhöhten Mobilisierung von sowohl geogen als auch anthropogen eingetragenen Schwermetallen zu rechnen. Ein eindeutiger Trend in den SM-Gehalten innerhalb des Beprobungszeitraumes ist nicht erkennbar, wahrscheinlich stehen die Fluktuationen mit der hydrologischen Situation (Abflusshöhe u.a.) in Zusammenhang (Tab. 2).

Tab. 4 Wassertypen des Unterkreide-Grundwassers und der Waller Quelle (WQ) im Jahr 2003 und 2018.

Table 4 Water types of the Under Cretaceous ground water and the Waller Spring (WQ) in the year 2003 and 2018.

Wasser	Typisierung
Geogenes Osning-Grundwasser	Na – Ca – (Mg) – Cl – HCO ₃
WQ Quellwasser im Jahr 2003	Al – Mg – (Ca) – (Na) – SO ₄ – Cl – (NO ₃)
WQ Quellwasser im Jahr 2018	Al – Ca – Na – (Mg) – SO ₄ – NO ₃ – Cl

Unter den Anionen unterstreicht der Chlorid-Gehalt mit mittleren 17,4 mg L⁻¹ (Spannweite 9,98 – 20,67 mg L⁻¹ Cl⁻) den Charakter der für den Osning typischen geogen-ombrogenen Wässer (18 – 25 mg L⁻¹ Cl⁻, KELLER 1981). Anthropogenes Fluor zählt zu den Parametern, die bereits in den 1980er Jahren die Staulage des Teutoburger Waldes ausgewiesen haben (SCHWELA & RADEMACHER 1985). Die Stickstoffparameter lassen sich aufeinander beziehen und sprechen für eine intensive Stickstoffmineralisation, das Endprodukt Nitrat wird möglicherweise von den Bäumen nicht aufgenommen. Der Gehalt an TN_b spricht generell bei mittleren knapp 10 mg L⁻¹ für ein unbelastetes, in diesem Kontext nicht eutrophiertes Gewässer.

In die Ionenbilanz sind auf der Kationenseite die Äquivalentkonzentrationen von H⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Sr²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Al³⁺ und auf der Anionenseite Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ einbezogen. Aufgrund der geringen pH-Werte < 4,3 werden die Konzentrationen der HCO₃⁻ als 0 mmol L⁻¹ angenommen und leisten somit keinen Beitrag zur Säurekapazität K_{s,4,3}. Da das Si in natürlichen Wässern oft als Kieselsäure vorliegt, wird es nicht in der Ionenbilanz berücksichtigt. PO₄³⁻ konnte in den Quellwässern nicht nachgewiesen werden und fließt deshalb nicht in die Ionenbilanz mit ein. Bei niedrigen pH-Werten spielen die H⁺- und Al³⁺-Konzentrationen eine dominierende Rolle, so dass diese Anteile mit einberechnet werden müssen (KÖLLE 2017, WISOTZKY et al. 2018). Dass die Ionenbilanz bei sehr sauren Gewässern aufgrund der verstärkten Lösung des Quarzes und der damit zunehmenden Konzentration der Si⁴⁺-Ionen im Gewässer nicht aufgeht, wurde in früheren Studien schon festgestellt (HEINRICHS et al. 1994). Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Unausgeglichenheit der Ionenbilanz ist dadurch verursacht, dass die Wasserinhaltsstoffe nicht ausschließlich als Ionen vorliegen, sondern auch in der Lage sind Komplexe zu bilden. Infolgedessen werden Ladungen innerhalb der Komplexe ausgeglichen und somit der Ionenbilanz verloren gehen. In versauerten Gewässern sind dies insbesondere CaSO₄ und MgSO₄.

Das in Lösung befindliche, aber undissoziierte CaSO_4 stellt in Gewässern mit hohen Calcium- und Sulfat-Konzentrationen den größten Anteil der Komplexe (KÖLLE 2017). Eine Bestätigung dieses Effekts liefern auch die hohen Korrelationen der Ca- und Mg-Ionen zu den Sulfationen (Tab. 5).

Tab. 5 Korrelationstabelle der Waller Quelle (Korrelation nach SPEARMAN).

Table 5 Correlation table of the Waller Spring (correlation after SPEARMAN).

pH	pH																
LF	.89**	LF															*** = $p \leq 0,0001$ (höchstsignifikant)
Ca^{2+}	.86**	.99***	Ca^{2+}														** = $p \leq 0,001$ (sehr signifikant)
Mg^{2+}	.9**	.99***	.98***	Mg^{2+}													* = $p \leq 0,05$ (signifikant)
Na^+	.55	.68	.64	.71*	Na^+												
K^+	.5	.34	.36	.31	-.1	K^+											
Al^{3+}	.59	.72*	.69	.74*	.29	.17	Al^{3+}										
Fe^{2+}	.56	.72*	.74*	.69	.29	.4	.43	Fe^{2+}									
Mn^{2+}	.6	.8*	.76*	.83*	.74*	-.05	.83*	.36	Mn^{2+}								
NH_4^+	.14	.01	.02	-.01	-.47	-.14	.19	.05	-.13	NH_4^+							
Cl^-	.71	.62	.67	.57	.14	.83*	.31	.45	.19	.02	Cl^-						
SO_4^{2-}	.96***	.97***	.95***	.98***	.69	.33	.64	.64	.74*	.08	.62	SO_4^{2-}					
NO_3^-	.02	-.17	-.14	-.19	-.29	.69	-.38	.14	-.55	-.35	.43	-.14	NO_3^-				
DOC	.04	-.16	-.17	-.14	.19	.48	-.45	-.26	-.26	-.72*	.29	-.1	.69	DOC			
Pb^{2+}	.34	.49	.43	.55	.55	-.14	.79*	.02	.88**	-.25	.05	.43	-.48	-.14	Pb^{2+}		

Aufgrund der hohen DOC-Gehalte ist davon auszugehen, dass lösliche Fulvosäuren, die nicht in der Ionenbilanz erfasst werden, zur Differenz in der Ionenbilanz beitragen. Diese organischen Anteile können sowohl auf der Kationenseite mit ihren H^+ -Ionen als auch auf der Anionenseite mit organisch komplexiertem Aluminium, Eisen und Mangan die Ionenbilanz beeinflussen (HEINRICHS et al. 1994). Aus diesen verschiedenen verursachten Einflüssen lässt sich auch erklären, dass einige Ionenbilanzen positiv und einige negativ sind. Die Ionensummendifferenz $(\sum \text{Kationen} - \sum \text{Anionen}) \cdot 100 / (\sum \text{Kationen} + \sum \text{Anionen})$ mit Al bewegt sich somit im Bereich von -8,4% bis +7,6%, was angesichts des gering mineralisierten Wassers und im Vergleich zu anderen UG (vgl. HAAG 1997, LORZ 1999) ein akzeptables Ergebnis darstellt. Bei Wässern mit geringen Stoffkonzentrationen wird nach BLOCK & BARTELS (1985) ein Fehler von $\pm 10\%$ toleriert.

Werden die Quellwasserergebnisse des Waller Berges nach üblichen Versauerungsindikatoren bilanziert und mit Ergebnissen aus der Literatur (BLfW 1997) verglichen (Tab. 3), kann man folgende Schlussfolgerungen ziehen: Die WQ ist stark versauert, verursacht wahrscheinlich vorrangig durch schnelle, oberflächennahe Abflusskomponenten, kurze Fließwege und mineralisationsbedingter erhöhter Freisetzung von Nitrat. Als dominantes Anion ist Sulfat aus unterschiedlichen Quellen anzusehen. Einerseits ist es Teil des Mineralisierungsprozesses. Andererseits existiert im UG ein Unterbodenspeicher mit reversibel gebundenem anorganischem SO_4^{2-} -S, welcher während verstärkter S-Deposition angelegt wurde (SCHNEIDER et al. 2006). Die Quellwassertypisierung unterstreicht die Dominanz des Sulfats. Bei der Wassertypisierung ist zu beachten, dass der Wassertyp aufgrund der gering mineralisierten Osningwässer bereits bei kleinem Unterschied im mg L^{-1} Gehalt eines Stoffes

größere Unterschiede im Äquivalentanteil hervorrufen und andere Typen entstehen lässt. Dennoch bleiben beim Vergleich des geogenen Grundwassertyps mit den Quellwassertypen der Jahre 2003 und 2018 einige Ionenpositionen auffällig (Tab. 4). Im geogenen Wassertyp (KOCH & THIERMANN 1970) fehlt auf der Kationenseite die Schlüsselsubstanz versauerter Wässer, das Aluminium; auf der Anionenseite ist die Puffersubstanz Hydrogencarbonat vorhanden. Die Quellwassertypen beider Untersuchungsjahre weichen deutlich vom Grundwassertyp ab: Trotz fünfzehnjährigem Messintervall bleibt Al^{3+} das bestimmende Kation und SO_4^{2-} das bestimmende Anion, Hydrogencarbonat ist vollständig zu vernachlässigen und bei den pH-Werten unterhalb von 4,3 nicht existent. Die Position von Nitrat auf der Anionenseite hat sich gegenüber dem Messjahr 2003 verändert. Der erhöhte Anteil im Jahr 2018 ist wahrscheinlich witterungsbedingt durch einerseits intensive Mineralisationsprozesse und andererseits auf reduzierte Nitrataufnahme durch die Bäume zurückzuführen. Auch der Stickstoff-Schwefel-Koeffizient (KNS-Wert), der den Anteil des Nitrats an der Versauerung angibt und nach TRAAEN & STODDARD (1995) als $\text{KNS} = \text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ berechnet wird, zeigt den erhöhten Nitratanteil an. Für unsere Quellwässer liegt er bei 0,45, was einem Anteil von fast 50 % entspricht. Andererseits bestätigt der KNS-Wert $< 0,50$ den in der Quellwassertypisierung ermittelten hohen Einfluss des Sulfats.

Die bisher getroffenen Aussagen werden auch in der Korrelationstabelle bestätigt (Tab.5): hohe Effektstärken ($r = 0,95 - 0,99$) bei höchstem Signifikanzniveau ($p \leq 0,001$) konnten zwischen Sulfat, pH-Wert, LF und den basischen Kationen Ca/Mg nachgewiesen werden. Ähnliche Zusammenhänge wurden zwischen Ca/Mg und LF ermittelt. Niedrigere Signifikanzniveaus bei hoher Effektstärke ($p < 0,01$; $r > 0,5$) bestehen zwischen LF und pH sowie zwischen Ca/Mg und pH. Die signifikante Korrelation zwischen DOC und NH_4^+ weist auf die hohen Mineralisationsraten in den Oberböden hin. Vor weitergehenden Interpretationen oder gar kausalen Schlussfolgerungen aus der Korrelationstabelle soll aber Abstand genommen werden. Der relativ geringe Datensatz (8 Proben), die Streuung der Messwerte und ihre Abhängigkeit von der meteorologischen Sondersituation eines Trockenjahres mögen als Gründe für die Zurückhaltung angeführt werden.

Ein in den letzten Jahren zurückgehender Al-Gehalt der WQ von $8,9 \text{ mg L}^{-1}$ im Jahr 2003 (LETHMATE & BUTZ-BRAUN 2017) auf aktuell $4,8 \text{ mg L}^{-1}$ kann als Indiz eines Entsaureungsprozesses gedeutet werden, ohne dass die Versauerung aber aufgehoben wäre. Die angedeutete Entsauerung bedeutet noch keine Erholung, eine Biocönose wäre unter den aktuellen Säurezustand der WQ allenfalls mit artenarmem, säuretolerantem Makrozoobenthos lebensfähig. Die kritische Begrenzung der Alkalinität (critical load) für aquatische Ökosysteme von $\text{Alk}_{\text{L,limit}} = + 20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ liegt noch immer weit entfernt von der Situation des Untersuchungsstandortes mit $\text{Alk} = - 619,8 \text{ } \mu\text{mol } \text{L}^{-1}$. Somit belegt die Hydrochemie der WQ zusammen mit anderen immissionsökologischen Analysen aus dem Osning, dass der Teutoburger Wald wie andere norddeutsche kalk- und schwefelarme Mittelgebirge als eine klassische Versauerungslandschaft gelten kann (LETHMATE 2019). Dies gilt umso mehr, als sich die im Osning ermittelten hydrochemischen Daten noch weit von den signifikanten positiven Trends des nationalen Monitoringprogramms zur Gewässerversauerung in Deutschland befinden (ARLE 2018).

6 Zusammenfassung

LETHMATE, J., SCHNEIDER, B.: Hydrochemische Untersuchungen zum Versauerungszustand der Waller Quelle, nördlicher Teutoburger Wald. - Hercynia N. F. 52 (2019): 29 – 42.

Um die meist nur hypothetischen Spekulationen über den Versauerungszustand des Teutoburger Waldes durch weitere empirische Daten zu prüfen, analysiert diese Arbeit die hydrochemischen Kennwerte einer Quelle aus einem Silikatbuchenwald im Waller Berg/nördlicher Teutoburger Wald. Die Quellwasserdaten werden nach anerkannt gültigen Indikatoren der Gewässerversauerung ausgewertet. Ein Versauerungsquotient < 1 , eine Alkalinität im negativen Bereich von $-0,62 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$, ein Säuregrad von pH 4,0 und eine Aluminiumkonzentration von $4,8 \text{ mg L}^{-1}$ weisen dem Quellwasser die Versauerungsstufe „stark versauert“ zu. Die Typisierung des Quellwassers bestätigt die Einstufung, dass auf der Kationenseite Aluminium, auf der Anionenseite Sulfat dominieren, wobei das Hydrogencarbonat fehlt. Die im Vergleich zum Jahr 2003 zurückgehende Konzentration der Schlüsselsubstanz anthropogener Gewässerversauerung, des Aluminiums, deutet zwar eine Entsauerung an, ohne aber die Versauerung aufzuheben. Die Alkalinität der Waller Quelle liegt noch im derart tiefen, negativen Bereich, dass der Quellstandort von einer Erholung im biocönotischen Sinne weit entfernt ist.

7 Danksagung

Der Manfred Engel-Stiftung danken wir für finanzielle Unterstützung, zwei Gutachtern für ihre konstruktiven Anmerkungen.

8 Literatur

- ARLE, J. (2018): Germany. - In: NIVA - Norwegian Institute for Water Research (ed.): Regional assessment of the current extent of acidification of surface waters in Europe and North America. - ICP Waters Report 135/2018: 46 – 51.
- BAUER, J., LEHMANN, R., HAMM, A. (1988): pH-Wert-Veränderung an ungepufferten Seen und Fließgewässern durch saure Deposition und ökologische Aspekte der Gewässerversauerung. - In: Bayerisches Landesamt für Wasserforschung (Hrsg.): Gewässerversauerung im nord- und nordostbayerischen Grundgebirge, München.
- BEIERKUHNEIN, C. (1994): Waldquellfluren im Frankenwald - Untersuchungen zur reaktiven Bioindikation. - Bayreuther Forum Ökologie Bd. 10. - Selbstverlag BITÖK, Bayreuth.
- BITTERSÖHL, J., WALTHER, W., MEESENBURG, H. (2014): Gewässerversauerung durch Säuredeposition in Deutschland - Entwicklung und aktueller Stand. - Hydrologie u. Wasserbewirtschaftung 58: 260 – 274.
- BLfW – Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.) (1997): Grundwasserversauerung in Bayern. - Infobericht 1: 1 – 179.
- BLOCK, J., BARTELS, U. (1985): Ergebnisse der Schadstoffdepositionsmessungen in Waldökosystemen in den Messjahren 1981/82 und 1982/83. - Forschung und Beratung Reihe C, Wiss. Berichte u. Diskussionsbeiträge Heft 39. - Landwirtschaftsverlag, Münster-Hiltrup.
- BUTZ-BRAUN, R., LETHMATE, J. (2005): Der Einfluss depositionsbedingter de-Al-Chloritisierung auf die hohen Aluminiumgehalte in Waldquellen des Riesenbecker Osnings/nördlicher Teutoburger Wald. - Ber. Freiburger Forstl. Forschung 62: 69 – 76.
- CORING, E., BÄTKE, J. (2002): Bericht zum Untersuchungsauftrag „Trendentwicklung der Gewässerversauerung in Nordrhein-Westfalen“. Teil 2: Datenband zur Untersuchung des Makrozoobenthos und der Diatomeen an ausgewählten Probestellen der Eifel, der Senne, des Siegerlandes und des Arnsberger Waldes. - EcoRing, Hardegsen, 133 S.
- GEHRMANN, J. (2013): Schwermetalle in nordrhein-westfälischen Waldböden auf Basis der Bodenzustandserhebung BZE. - In: Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.): Waldzustandsbericht 2013 - Langfassung, Düsseldorf.

- HAAG, I. (1997): Hydrochemische Dynamik und Versauerungsmechanismen im Quellgebiet der Großen Ohe. - Freiburg, München, 144 S. + Anhang (Nationalpark Bayerischer Wald. Wasserhaushalt u. Stoffbilanzen im naturnahen Einzugsgebiet Große Ohr Bd. 6).
- HEINRICHS, H., SIEWERS, U., BÖTTCHER, G., MATSCHULLAT, J., ROOSTAL, A. H., SCHNEIDER, J., ULRICH, B. (1994): Auswirkungen von Luftverunreinigungen auf Gewässer im Einzugsgebiet der Sösetalsperre. - In: Matschullat, J., Heinrichs, H., Schneider, J., Ulrich, B. (Hrsg.): Gefahr für Ökosysteme und Wasserqualität. Ergebnisse interdisziplinärer Forschung im Harz. - Springer Verlag, Berlin, Heidelberg u.a.
- HENDRICKS, A., SPEETZEN, E. (1983): Der Osning-Sandstein im Teutoburger Wald und im Egge-Gebirge (NW-Deutschland) - ein marines Küstensediment aus der Unterkreide-Zeit. - Abh. Westf. Museum f. Naturkunde 45 (1): 1 – 11.
- HINDERER, M., EINSELE, G. (1998): Grundwasserversauerung in Baden-Württemberg. Handbuch Wasser 3. - Landesanstalt f. Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), Karlsruhe.
- KELLER, G. (1962): Zum Landschaftsbild des nordwestlichen Teutoburger Waldes. - Jb. Techn. Hochschule Hannover 1960/61: 105 – 110.
- KELLER, G. (1981): Die heutigen geohydrologischen Verhältnisse des Ibbenbürener Tales im nördlichen Münsterland. - Osnabrücker Naturwiss. Mitt. 8: 63 – 96.
- KOCH, M., THIERMANN, A. (1970): Hydrogeologie. - In: Thiermann, A.: Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25000. Erläuterungen zu Blatt 3711. - Bevergern, S. 79 – 88. Krefeld
- KÖLLE, W. (2007): Wasseranalysen - richtig beurteilt. Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe, 4. Aufl. - Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- KRIETER, M. (1988): Gefährdung der Trinkwasserversorgung in der Bundesrepublik Deutschland durch „Saure Niederschläge“. - DVGW-SchrR. 57: 3 – 64.
- LEHMANN, R., HAMM, A., SCHMITT, P., WIETING, J. (1989): Kartierung der zur Gewässerversauerung neigenden Gebiete in der B. R. Deutschland. - DVWK-Mitt. 17: 313 – 324.
- LETHMATE, J. (2011): Versauerung der Birgter Quelle - nordwestlicher Teutoburger Wald im Messintervall der hydrologischen Jahre 1988 – 2000 – 2008. - Hercynia N. F. 44: 27 – 38.
- LETHMATE, J. (2013): Geoökologisches Modellgebiet „Riesenbecker Osning“. 25 Jahre Ökosystemforschung im nordwestlichen Teutoburger Wald. - Westfälische Geograph. Studien, Bd. 58. - Aschendorff, Münster.
- LETHMATE, J. (2019): Der Teutoburger Wald - eine immissionsökologische Terra incognita? - Abh. Westf. Museum f. Naturkunde. In Vorb.
- LETHMATE, J., BUTZ-BRAUN, R. (2017): Aluminiumfreisetzung im Waller Berg / Dörenther Osning aufgrund depositionsbedingter de-Al-Chloritisierung und Untersuchungen zum Säurestatus von Waldboden und Waldquelle. - Osnabrücker Naturwiss. Mitt. 42/43: 81 – 92.
- LETHMATE, J., LETHMATE, B. (1990): Immissionsökologische Untersuchungen im Birgter Berg (nordwestlicher Teutoburger Wald). - Osnabrücker Naturwiss. Mitt. 16: 157 – 186.
- LETHMATE, J., SCHNEIDER, K. (2001): Der Teutoburger Wald als pufferungsschwacher Raum: Gewässerversauerung im Osning-Sandsteinzug. - Hercynia N. F. 34: 161 – 170.
- LETHMATE, J., EICKELMANN, B., WORRINGER, T. (2002): Der nordrhein-westfälische Gülle-Belt und sein Einfluss auf die Deponate des Teutoburger Waldes. - Geoöko 23 (1/2): 61 – 75.
- LETHMATE, J., ARNING, H., BUTZ-BRAUN, R., SCHNEIDER, K. (2004): Das pHAl-Säureregime von Waldquellen des Riesenbecker Osning / nördlicher Teutoburger Wald. - Hercynia N. F. 37: 155 – 168.
- LETHMATE, J., SCHNEIDER, B., POLLMANN, W. (2017): Versauerung und Vegetation der Plisseequelle, nördlicher Teutoburger Wald. - Abh. Westf. Museum f. Naturkunde 88: 3 – 66.
- LORZ, C. (1999): Gewässerversauerung und Bodenzustand im Westerzgebirge. - Halle, 135 S. (UFZ-Bericht 14).
- LÜKEWILLE, A., SPÄH, H., THESING, U. (1984): Aluminiumhydroxidausflockungen in Quellbächen der Senne (Teutoburger Wald) als Folge saurer Niederschläge. - UBA-Mat. 1/84: 106 – 120.
- POLLMANN, W., LETHMATE, J. (2003): Zur Frage der Buche auf Sandböden in Nordwestdeutschland: ökologische Potenz von *Fagus sylvatica* L. unter extremen Standortbedingungen im Riesenbecker Osning. - Tuexenia 23: 71 – 94.
- SCHNEIDER, B., LORZ, C., LETHMATE, J. (2006): Versauerung und Mobilisierungspotential von Sulfat in Böden des

- nordwestlichen Teutoburger Waldes. - *Geoöko* 27: 175 – 194.
- SCHNEIDER, B., LETHMATE, J., PÖHLMANN, F., BECKERS, F., J. RINKLEBE, J., LORZ, C. (2013): Bleibelastung und Bleiverlagerungspotential in Böden des Riesenbecker Osning (Teutoburger Wald). - *DBG Prints-Archiv* 919.
- SCHOEN, R. (1985): Zum Nachweis depositionsbedingter Versauerung in kalkarmen Fließgewässern der Bundesrepublik Deutschland mittels einfacher chemischer Modelle. - In: *Nationalpark Bayerischer Wald* (Hrsg.): *Symposium Wald und Wasser vom 2. – 5. Sept. 1984 in Grafenau Bayerischer Wald*. - 5. Tagungsber.: 631 – 643.
- SCHWELA, D., RADERMACHER, L. (1985): Untersuchungen zur Belastung durch Luftverunreinigungen in quellfernen Gebieten mittels Bioindikation, IRMA- und Staubniederschlagsmessungen. - *Staub - Reinhaltung d. Luft* 45 (6): 284 – 287.
- SPEETZEN, E. (2010): Osning-Sandstein und Gault-Sandstein (Unterkreide) aus dem Teutoburger Wald und dem Egge-Gebirge und ihre Verwendung als Naturbausteine. - *Geol. Paläont. Westf.* 77: 1 – 59.
- STEINBERG, C. (1992): Was ist Versauerung von Gewässern? Einige geochemische Grundlagen. - In: Böhmer, J., Rahmann, H. (Hrsg.): *Bioindikationsverfahren zur Gewässerversauerung*, S. 27 – 35. - Karlsruhe (Projekt „Angewandte Ökologie“ Bd. 3)
- TRAAEN, T., STODDARD, J. L. (1996): An assessment of nitrogen leaching from watersheds included in ICP on Waters. - *NIVA*, Oslo, 1 – 39.
- WÄCHTER, H. J. (1994): Zur Ausbildung *Sphagnum*-reicher Quellfluren im Teutoburger Wald. - *Ber. Naturwiss. Verein Bielefeld u. Umgegend* 35: 351 – 398.
- WISOTZKY, F., CREMER, N., LENK, S. (2018): *Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung. Grundlagen, Anwendungen und Problemlösungen*. eBook, 2. Aufl. - Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- ZAHN, H. (1990): *Monitoringprogramm für versauerte Gewässer durch Luftschadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland im Rahmen der ECE. Teil A: Monitoring der Gewässerversauerung*, S. 1 – 235. *Umweltforschungsplan Nr. 10204362*. - Bayerisches Landesamt f. Wasserwirtschaft, München.

Manuskript angenommen: 10. Mai 2019

Anschrift der Autoren:

Prof. i.R. Dr. Jürgen Lethmate

Institut für Didaktik der Geographie, Heisenbergstraße 2, Westfälische Wilhelms-Universität, 48149 Münster

E-Mail: lj. lethmate@gmail.com.

Dr. Birgit Schneider

Institut für Geographie, Johannisallee 19a, Universität Leipzig, 04103 Leipzig

E-Mail: bschneid@uni-leipzig.de