

# Thermogravimetrische Bodenanalyse

## Verfahrensbeschreibung

Christian Siewert, TU Berlin, Institut für Ökologie, Bodenkunde, Salzufer 11-12, 10587 Berlin  
Tel.: (030) 31473539, email: CSiewert@compuserve.com.

### Inhalt

<b>1. Anwendungsmöglichkeiten.....</b>	<b>2</b>
<b>2. Vorteile .....</b>	<b>2</b>
<b>3. Wirkungsprinzip .....</b>	<b>2</b>
<b>4. Methodische Grundlagen.....</b>	<b>2</b>
<b>5. Voraussetzungen und Einschränkungen.....</b>	<b>3</b>
<b>6. Versuchsvorbereitung.....</b>	<b>3</b>
<b>7. Ablauf der Analyse .....</b>	<b>4</b>
<b>8. Softwaregestützte Datenauswertung .....</b>	<b>5</b>
8.1. Einlesen der Analysendaten und Primärdatenprüfung.....	5
8.2. Berechnung und Prüfungen von Kontrollkriterien.....	5
8.3. Berechnung der Analysenergebnisse .....	7
8.4. Ergebnisausgabe .....	8
<b>9. Ergebnisbeispiele .....</b>	<b>9</b>
9.1. Analysenergebnisse eines ungestörten Bodens.....	9
9.2. Analysenergebnisse eines gestörten Bodens .....	10
9.3. Primärdatendarstellungen.....	12
<b>10. Anhang.....</b>	<b>15</b>
10.1. Hintergrundinformationen und Besonderheiten des Verfahrens .....	16
10.2. Abbildungen zu theoretischen Grundlagen, Ergebnissen und Anwendungsbeispielen (Posterkopien) .....	21

**Für die kommerzielle Nutzung des Verfahrens bzw. der hier beschriebenen Algorithmen  
ist eine Lizenzierung durch die Mettler-Toledo GmbH erforderlich.  
Anfragen an: Herrn T. Nitschke, Mettler-Toledo, Ockerweg 3, 35596 Gießen**

## 1. Anwendungsmöglichkeiten

- einfache und aussagefähige Kennzeichnung der organischen Bodensubstanz (OBS):  
Bestimmung der Gesamtmenge, der umsetzbaren und humifizierten Komponenten, des Humifizierungsgrades, der Hygroskopizität und von Proportionen zwischen einzelnen Komponenten
- kostengünstige Abschätzung folgender Bodeneigenschaften:  
C-, N-, Ton- und Karbonatgehalt
- Diagnostik von Veränderungen und Störungen in der Zusammensetzung der OBS

## 2. Vorteile

- sehr geringe Arbeitsaufwendungen durch Adaption klassischer Analysetechnologien und vollautomatischen Analysenablauf
- keine Verbrauchsmittel erforderlich (z.B. Chemikalien)
- softwaregestützte Auswertung aller Analysendaten ermöglicht Anwendung ohne Vorkenntnisse zu Verfahrensgrundlagen und Auswertalgorithmen
- Überregional vergleichbare und für alle Nutzungsrichtungen einheitliche Kriterien der OBS-Qualität
- Experimentelle Unterscheidung zwischen Böden und Substraten
- Bisher einzige Möglichkeit zur Diagnostik von Veränderungen und Störungen der Bodenbildung
- universelle Anwendbarkeit für grundwasserferne Mineralböden

## 3. Wirkungsprinzip

Die thermogravimetrische Bodenanalyse beinhaltet eine kontinuierliche Erwärmung von Bodenmaterial ab 25 °C auf ca. 1000 °C. Die Erwärmung verursacht eine Abgabe von Wasser, Verflüchtigung, Aufspaltung und Verbrennung organischer Substanz und andere Prozesse. Dabei treten Gewichtsverluste auf, deren Dynamik mit hoher Auflösung aufgezeichnet und nach Abschluss der Analyse einer mehrstufigen Auswertung unterzogen wird.

## 4. Methodische Grundlagen

Die zur Auswertung verwendeten Auswertalgorithmen sind das Ergebnis einer Weiterentwicklung von Ergebnissen des Forschungsprojektes der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu "Funktionen terrestrischer Humusstoffe in Mineralböden".

Zwischen den Gewichtsverlusten in ausgewählten Temperaturbereichen und klassisch bestimmten Bodeneigenschaften (C-, N-, Ton- und Karbonatgehalt) wurden sehr enge Korrelationen ( $R > 0.95$ ) festgestellt. Die Regressionsparameter dieser Beziehungen werden bei der thermogravimetrischen Bodenanalyse zur Abschätzung von Bodeneigenschaften aus den Gewichtsverlusten analysierter Proben verwendet. Die Genauigkeit der Bestimmung ist relativ hoch. Sie war bei Vergleichsuntersuchungen zu über 150 Böden mit Ergebnissen klassischer Analyseverfahren vergleichbar.

Zur Qualitätsbestimmung der organischen Bodensubstanz wird die Menge gebundenen Wassers, der biologisch umsetzbaren und humifizierten Bestandteile erfaßt. Für die Interpretation dieser klassischen Kenngrößen werden zusätzlich Korrelationsbeziehungen zwischen diesen Komponenten einbezogen, die in natürlichen, d.h. vom Menschen unbeeinflussten Böden nachgewiesen wurden. Diese Korrelationen erweitern die Aussagefähigkeit bisheriger Kenngrößen zur OBS, ermöglichen

die Diagnostik von Störungen der Bodenbildung und gewährleisten die überregionale Anwendbarkeit des Verfahrens.

Bei ungestörter Bodenbildung liegt die Position der analysierten Proben innerhalb der Konfidenzintervalle (Gültigkeitsbereiche) der ermittelten Regressionen zwischen unterschiedlichen OBS-Komponenten (siehe Abb. 3, S. 17). Die als Koordinaten verwendeten Gewichtsverluste von OBS-Bestandteilen beschreiben in diesem Fall qualitative Merkmale der OBS und liefern Informationen über Spezifika der Bodenbildung und ihren anthropogenen Modifikationen.

Abweichungen von der natürlichen Bodenbildung, Störungen durch Eingriffe des Menschen, veränderte Klimabedingungen, Bodennutzungen etc. äußern sich in Überschreitungen der Konfidenzintervalle bzw. in Disproportionen zwischen den OBS - Komponenten. Richtung und Größe der Abweichungen werden durch mehrere „Kontrollkriterien“ mathematisch beschrieben. Sie liefern Hinweise auf die Art der Abweichungen und zu möglichen Ursachen.

## 5. Voraussetzungen und Einschränkungen

- Die verwendeten Beziehungen zwischen OBS-Komponenten sind ausschließlich für grundwasserferne Mineralböden gültig. Das Verfahren ist folglich nur für diese Böden anwendbar. Im Rahmen der weiteren Verfahrensentwicklung ist jedoch mit Parametern für weitere Anwendungsgebiete zu rechnen (z.B. zur Bewertung von Torfen, anmoorigen Böden, organischen Auflagen, gärtnerische Erden etc.).
- Eine Qualitätsbestimmung der OBS mittels thermogravimetrischer Bodenanalyse erfordert weitgehend ungestörte Organismengemeinschaften im Boden (Ausschluß einer massiven Reduktion der Artenvielfalt z.B. durch Schadstoffe), das Fehlen bodenfremden Kohlenstoffs (z.B. aus Schlacken oder Holzkohlen), von massiven Störungen der Bodenbildung (z.B. durch thermische Reinigung) und eine schonende Probenaufbereitung (vergl. Abschnitt Versuchsvorbereitung).
- Die Einhaltung dieser Voraussetzungen läßt sich teilweise kontrollieren (siehe Auswertung). Alle implementierten Prüfroutinen interpretieren feststellbare Abweichungen generell als Störungen der Bodenbildung. Fehlaussagen zur OBS - Qualität werden so vermieden. Gleichzeitig wird jedoch die Auswertbarkeit des Datenmaterials zur OBS begrenzt.
- Prüfroutinen können nur bekannte Abweichungen von natürlichen Böden analysieren. Ein Nachweis aller potentiellen Störungen ist nicht möglich. Die Diagnostik von Störungen der Bodenbildung und ihrer Ursachen dokumentiert die wahrscheinlichsten Interpretationsmöglichkeiten aus heutiger Sicht. Sie setzt in jedem Fall eine Plausibilitätsprüfung durch den Anwender voraus.
- Fehler bei der Probenaufbereitung werden nur in Ausnahmefällen erkannt. Empfindlich ist die thermogravimetrische Bodenanalyse vor allem hinsichtlich der Einstellung eines vergleichbaren Feuchtegehaltes. Sie wird oft durch unsachgemäße Entnahme und Aufbereitung von Bodenproben (z.B. Ofentrocknung, Mahlen) gestört.

## 6. Versuchsvorbereitung

An die Probenvorbereitung stellt die thermogravimetrische Bodenanalyse nur einfache Ansprüche. Eine Standardaufbereitung (Lufttrocknung und Siebung auf 2 mm) mit anschließender Konditionierung der Proben ist ausreichend.

Die Konditionierung ist zur Herstellung vergleichbarer Ausgangsbedingungen bei allen Proben hinsichtlich des Anteils an gebundenem Wasser unbedingt notwendig. Sie beinhaltet eine Lagerung der

Bodenproben bei 76 % relativer Luftfeuchte in einer dünnen Schicht (max. 3 mm Höhe) über mindestens 10 Tage (z.B. im Exsikkator).

(Eine relative Luftfeuchte von 76 % stellt sich über gesättigter NaCl - Lösung mit viel Bodensatz ein und kann daher sehr einfach hergestellt und kostengünstig aufrecht erhalten werden.)

**Wichtig!** Die Bodenproben dürfen während der Aufbereitung und Lagerung zu keinem Zeitpunkt Temperaturen über 30 °C und einer relativen Luftfeuchte unter 30 % ausgesetzt sowie nicht zu schnell getrocknet werden. Sie dürfen zudem nicht gemahlen oder anderweitigen chemischen oder physikalischen Einflüssen unterliegen (z.B. Anwendung von Druck und Ultraschall zwecks Homogenisierung). Derartige Techniken führen zu irreversiblen Veränderungen der OBS, zu Variationen der Menge gebundenen Wassers und folglich zu Fehlinterpretationen der Analysendaten. Empfohlen wird eine möglichst schonende Trocknung der feldfrischen Proben durch Ausbreiten auf einem Tablett in einer Höhe von max. 1.5 cm an einem schattigen Platz ohne Zufuhr von Wärme oder vorgetrockneter Luft innerhalb von max. drei Tagen.

## 7. Ablauf der Analyse

Die konditionierten Proben werden in Keramiktiegel (0.9 ml) eingewogen (Probeneinwaage zwischen 0.5 - 1.1 g, je nach Lagerungsdichte). Für die Analyse wird eine Thermowaage von Mettler-Toledo verwendet. (Thermowaagen anderer Hersteller sind aus verschiedenen Gründen nicht geeignet.) Der Tiegel wird mit der eingewogenen Probe auf den Probensteller der Thermowaage gestellt, das Tiegelgewicht, der Probenname und das Probengewicht in den Steuercomputer eingegeben und folgende Analysenparameter festgelegt:

- Starttemperatur: 25 °C
- Erwärmungsrate: 5 °C / min
- Endtemperatur: 1000 °C
- konstanter Luftstrom von 20 ml / min mit 76 % relativer Feuchte
- Aufzeichnungsrate der Meßdaten: ein Datensatz je 4 Sekunden

Anschließend übernimmt die STAR - Software der Mettler-Toledo GmbH die Kontrolle des Analysenablaufs. Er beginnt mit dem Einstellen des Tiegels in den Ofen der Thermowaage, beinhaltet eine Steuerung und Überwachung des Heizprogramms sowie der Gerätefunktionen und endet mit der Entfernung des Tiegels aus dem Ofen nach Abschluß der Messungen.

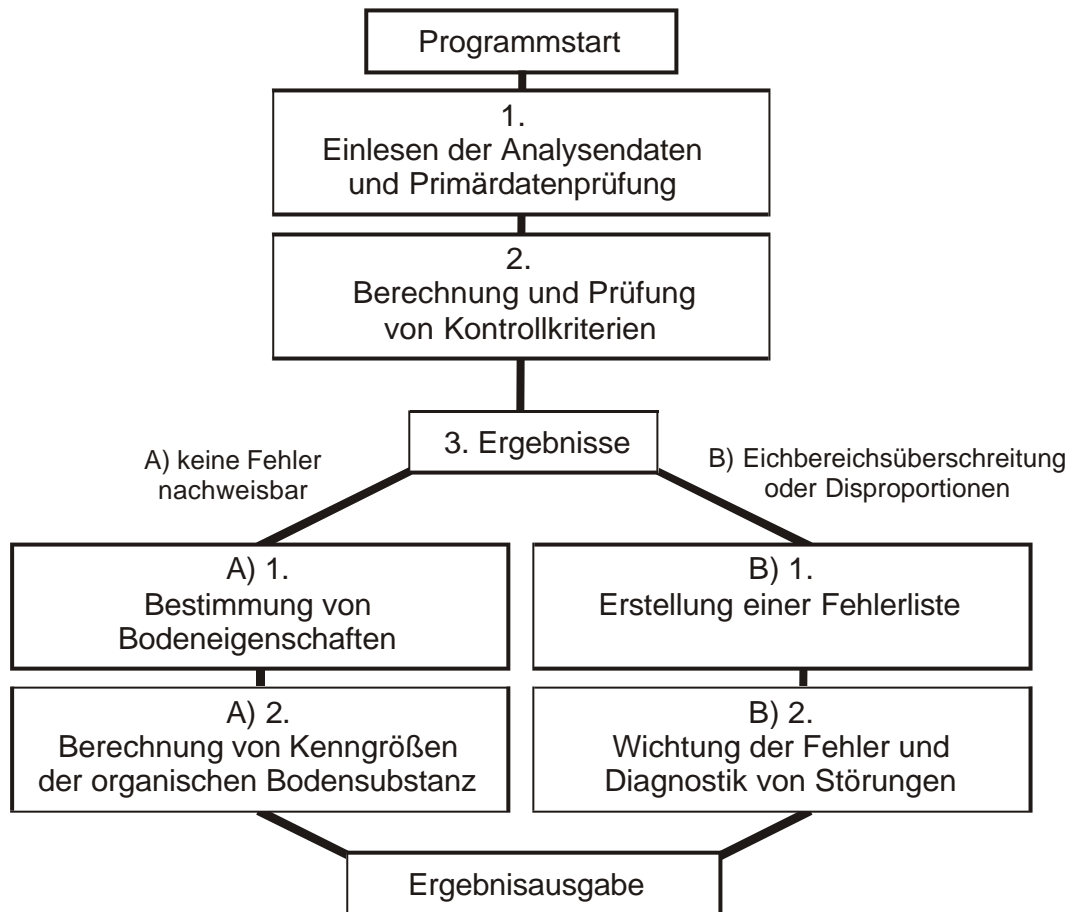
Befinden sich mehrere Experimente im Speicher des Steuercomputers, wird die jeweils nächste Analyse automatisch abgearbeitet. Nutzereingriffe sind nicht notwendig, so daß Analysenserien über mehrere Tage vollautomatisch erledigt werden können.

**Anmerkung:** Einwaage und Analysenbeginn sollten möglichst unmittelbar aufeinander folgen, um Änderungen des Probengewichts durch Austrocknung (in Abhängigkeit von der aktuellen Luftfeuchte im Raum) zu minimieren. Bei sehr trockener Raumluft oder einer Dauer der Einwaage bis zur Analyse von mehr als 5 Minuten empfiehlt sich eine nochmalige Konditionierung der eingewogenen Probe bis zum Beginn der Analyse bei 76 % relativer Luftfeuchte.

Wird ein automatischer Probenwechsler verwendet, muß dieser mit befeuchteter Luft gespült werden, um eine gleichbleibende Befeuchtung der Proben zu gewährleisten.

## 8. Softwaregestützte Datenauswertung

Die Auswertung der Analysendaten beinhaltet folgende Schritte:



**Abb. 1: Struktur des Auswerteprogramms, Teil 1: Lesen der Analysendaten, Prüfungen und Berechnungen**

### 8.1. Einlesen der Analysendaten und Primärdatenprüfung

Mit dem Start des Auswerteprogramms werden der Name der zu betreffenden Probe bzw. ihrer Analysendatei abgefragt und die Messdaten eingelesen. Unmittelbar darauf erfolgt eine erste Überprüfung der Messdaten hinsichtlich der Einhaltung von Versuchsbedingungen (z.B. Heizrate, Einwaage, Starttemperatur). Werden unzulässige Abweichungen festgestellt, wird die Analyse abgebrochen und eine Fehlernachricht ausgegeben. Im anderen Fall werden die Daten in Abhängigkeit von der Aufzeichnungsdichte auf einen Wert je Grad Temperaturerhöhung reduziert und auf 1 g Einwaage umgerechnet.

Im Anschluss an die Umrechnung erfolgt eine weitere Prüfung des Datenmaterials auf Einhaltung von Eichbereichen. Dabei werden die Gewichtsverluste aller relevanten Temperaturbereiche hinsichtlich einer Über- oder Unterschreitung bisheriger Maxima und Minima getestet.

### 8.2. Berechnung und Prüfungen von Kontrollkriterien

Im nächsten Schritt werden "Kontrollkriterien" berechnet. Sie beschreiben den Grad der Abweichungen von Proportionen zwischen den OBS-Komponenten in natürlichen, vom Menschen unbeeinflussten Böden. Ihre Einhaltung ist Voraussetzung für eine Kennzeichnung der OBS - Qualität

und für die Abschätzung von Bodeneigenschaften mittels Thermoanalyse. Es werden folgende Beziehungen berücksichtigt:

- a:** Gewichtsverluste gebundenen Wassers zu Gewichtsverlusten humifizierter Komponenten (jeweils in mg / g sowie in mg / g / % C)
- b:** Anteile gebundenen Wassers am Gesamtgewichtsverlust zu Anteilen umsetzbarer Komponenten am Gesamtgewichtsverlust in %
- c:** Anteile umsetzbarer Komponenten am Gesamtgewichtsverlust zu Anteilen humifizierter Komponenten am Gesamtgewichtsverlust in %
- d:** Beziehungen des thermogravimetrischen Gesamtgewichtsverlustes zum C- und Tongehalt der Probe bzw. zu den Gewichtsverlusten biologisch umsetzbarer und humifizierter Komponenten sowie zum gebundenen Wasser

Für jede dieser Beziehungen liegen Angaben zu diagnostischen Temperaturbereichen der betreffenden Komponenten, Regressionsparameter und Konfidenzintervalle vor.

#### **Ablauf der Berechnung:**

1. Ablesen und Umrechnen der Gewichtsverluste der jeweils ersten Komponente
2. Berechnung des Erwartungswertes für die zweite Komponente unter Verwendung der Regressionsparameter für natürliche Böden
3. Ablesen und Umrechnen der Gewichtsverluste der zweiten Komponente
4. Berechnung der Differenz aus berechneten und analysierten Gewichtsverlusten der zweiten Komponente
5. Vergleich der unter 4. berechneten Differenz mit dem Konfidenzintervall der Regression.

**Berechnungsbeispiel** für die Beziehung zwischen Anteilen umsetzbarer und humifizierter Komponenten der OBS (vergl. Abb. 3 auf S.17)

1. Ablesen der Analysendaten zur Menge umsetzbarer Substanz:
  - Gewichtsverlust zwischen 280 °C und 290 °C = 5.96 mg / g Einwaage;
  - thermogravimetrischer Gesamtgewichtsverlust (Gewichtsverlust zwischen 25 °C und 600 °C): 151.05 mg /g Einwaage
  - Berechnung der Anteile umsetzbarer Komponenten am Gesamtgewichtsverlust:  
 $5.96 / 151.05 * 100 = 3.95 \%$
2. Regressionsgleichung:  $X * -0.27 + 1.94 = Y$ ; mit X: Anteil umsetzbarer Komponenten und Y: Anteil umsetzbarer Komponenten.  $3.95 \% * -0.27 + 1.95 = 0.88 \%$
3. Ablesen der Analysendaten zur Menge humifizierter Komponenten, wie unter 1. beschrieben, Verwendung der Gewichtsverluste zwischen 510°C und 520 °C: Tatsächliche Anteile am Gesamtgewichtsverlust: 0.71 %
4. Differenz zwischen tatsächlichem und erwartetem Anteil humifizierter Komponenten:  $|0.88 - 0.71| = 0.17$
5. Vergleich der festgestellten Differenz zwischen Erwartungswert und tatsächlichem Analysenwert (0.17) mit dem Konfidenzintervall der Regression (0.25):  $0.25 > 0.17$ ; d.h. es liegen keine signifikanten Abweichungen vor

Treten bei einem der berechneten Kontrollkriterien Abweichungen auf, wird dies als Indiz für eine veränderte Bodenbildung gewertet. Die Abweichungen dienen in diesem Fall einer Diagnostik von Störungen der Bodenbildung. Im anderen Fall, d.h. ohne Abweichungen von Proportionen zwischen OBS-Komponenten in natürlichen Böden erfolgt eine Charakterisierung der qualitativen Zusammensetzung der OBS über Kenngrößen der OBS.

### **8.3. Berechnung der Analyseergebnisse**

#### ***A) bei ungestörter Bodenbildung (keine Fehler nachweisbar)***

Unter Verwendung der vorhandenen Regressionsparameter werden die Gewichtsverluste in vordefinierten Temperaturbereichen abgelesen und zur Berechnung von Bodeneigenschaften (C-, N-, Ton- und Karbonatgehalt) benutzt. Zusätzlich werden Ergebnisse zum Glühverlust nach DIN, der Gesamtgewichtsverlust und die OBS - Menge ermittelt.

#### **A)1. Bestimmung von Bodeneigenschaften**

##### **Beispiel für Bestimmung des C-Gehaltes:**

1. Gewichtsverlust zwischen 340 °C und 350 °C: 3.97 mg/g Einwaage
2. Korrelationsparameter für die Beziehung C-Gehalt (Y) zu Gewichtsverlusten zwischen 340 °C und 350 °C (X):  
$$Y = X * 1.477 - 0.082 \quad (B = 0.977)$$
3. Ergebnis der Berechnung:  $3.97 * 1.477 - 0.082 = 5.8 \text{ \% C}$

#### **A)2. Berechnung von Kenngrößen der OBS**

Zur Kennzeichnung der OBS werden folgende Parameter berechnet:

1. Gehalt an organischen Kohlenstoff in mg / g Boden
2. Gesamtmenge der organischen Bodensubstanz in mg / g Boden
3. ein thermogravimetrischer Indikatorwert für biologisch umsetzbare Komponenten in mg /g (Gewichtsverlust zwischen 280 °C und 290 °C)
4. die Gesamtmenge an biologisch umsetzbarer Substanz in mg /g (Bestimmung als tonunabhängige Komponenten der OBS, Algorithmen siehe Abschnitt 9.1.4, S. 19)
5. Verhältnis umsetzbarer zu humifizierten Komponenten (dokumentiert den Grad der Anreicherung von Böden mit umsetzbarer Substanz unter Berücksichtigung der Bodengenese, Erläuterungen im Abschnitt 0., S. 16)
6. Humifizierungsgrad der OBS (Verhältnis der Menge organischer Bodensubstanz zum C-Gehalt)

Auf Wunsch werden weitere Kenngrößen, Zwischenergebnisse und Gewichtsverluste zur OBS angezeigt (z.B. N-Gehalt, Menge gebundenen Wassers, Verhältnis umsetzbarer OBS zur Menge gebundenen Wassers, Hygroskopizität)

#### ***B) bei gestörter Bodenbildung (Eichbereichsüberschreitungen und Disproportionen bei OBS-Komponenten nachweisbar)***

Die Ergebnisse bei gestörter Bodenbildung beruhen auf einer Zusammenstellung der festgestellten Überschreitungen bei Eichbereichen und Disproportionen zwischen OBS-Komponenten. Bodeneigenschaften werden berechnet, jedoch als unsicher gekennzeichnet. (Bei geringfügigen Abweichungen besteht nach Abschluß der Berechnungen die Möglichkeit, durch Erweiterung der Konfidenzintervalle oder durch Ausschalten der Fehlerprüfung die Ergebnisausgabe zu modifizieren.)

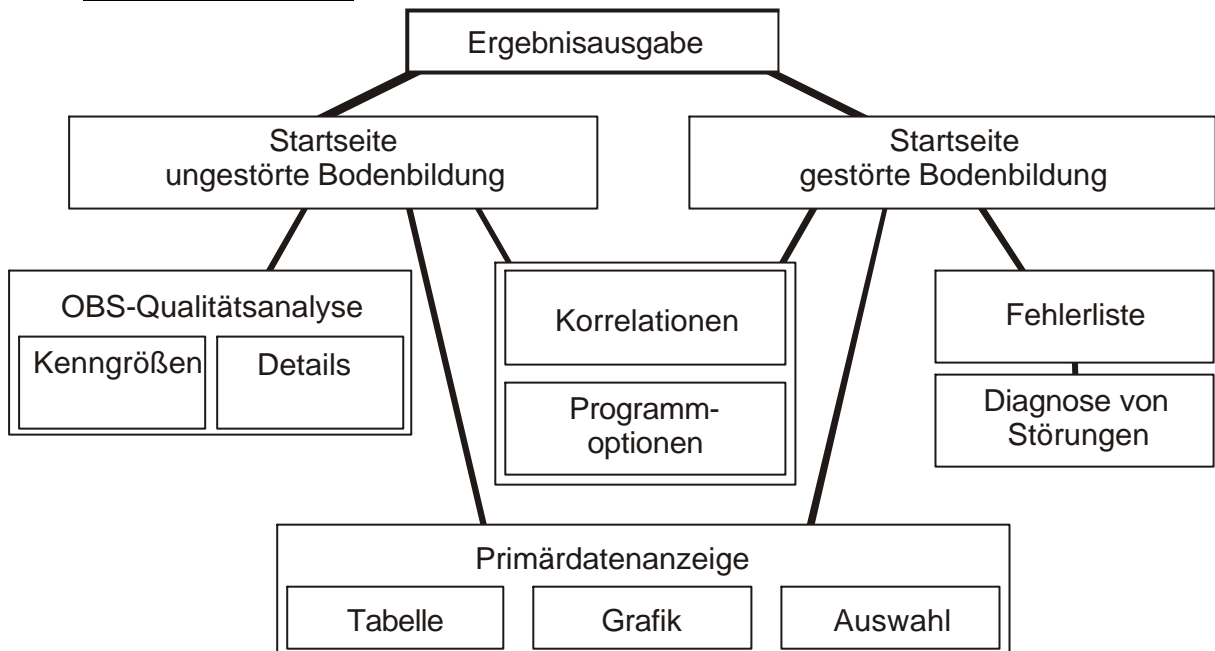
#### **B)1. Anzeige von Fehlern und Abweichungen**

Eine Fehlerliste enthält alle registrierten Überschreitungen von Eichbereichen und Disproportionen als Aufeinanderfolge verbaler Aussagen. Zusätzlich lassen sich Disproportionen bei OBS-Komponenten als Abweichungen von den Beziehungen zwischen OBS-Komponenten in natürlichen Böden grafisch darstellen.

## **B)2. Wichtung von Fehlern und Diagnostik von Störungen**

Aufbauend auf der Fehlerliste wird bei einem weiteren Auswerteschritt die Größe der Abweichungen bei den Korrelationen als Vielfaches der zulässigen Variation (Standard: 2-fache der Standardabweichung) berechnet. Treten mehrere Abweichungen auf, werden diese in Abhängigkeit von ihrer Größe gewichtet und unter Berücksichtigung widersprüchlicher Aussagen sortiert. Darauf aufbauend erfolgt die Erstellung einer Liste verbaler Aussagen über mögliche Störungen der Bodenbildung mit Angaben zum Vielfachen der Überschreitung von Konfidenzintervallen zur Kennzeichnung ihrer Wahrscheinlichkeit.

### **8.4. Ergebnisausgabe**



**Abb. 2: Struktur des Auswerteprogramms, 2. Teil: Ergebnisausgabe**

Die Art der Ergebnisdarstellung erfolgt in Abhängigkeit von festgestellten Überschreitungen der Eichbereiche oder Disproportionen zwischen OBS-Komponenten. Die Struktur der Ergebnisausgabe ist in Abb. 2 dargestellt.

Auf der Startseite finden sich die jeweils wichtigsten Informationen. Sie beinhalten bei ungestörten Böden Angaben zu Bodeneigenschaften und zum Glühverlust der Probe. Verbale Anmerkungen informieren über eventuelle Fehlerquellen bei der Interpretation detaillierter Angaben zur OBS-Qualität auf folgenden Ausgabeseiten.

Bei gestörter Bodenbildung finden sich an erster Stelle verbale Hinweise auf festgestellte Überschreitungen von Eichbereichen und Disproportionen zwischen OBS-Komponenten. Diesen Angaben folgen Ergebnisse zu Bodeneigenschaften, die in Abhängigkeit von ihrer Zuverlässigkeit speziell gekennzeichnet werden. Es besteht kein direkter Zugang zu Kenngrößen der OBS. An ihrer Stelle kann eine Liste festgestellter Fehler angezeigt und zur Diagnostik von Störungen der Bodenbildung verwendet werden.

Die für Zuordnungen der Proben zu gestörten und ungestörten Böden relevanten Ausgabemodule des Programms sind unabhängig von der Art der Ergebnisse anwählbar. Zu diesen zählen:

1. Korrelationen zwischen OBS-Komponenten
2. Programmoptionen und
3. die Anzeige von Primärdaten

Die Korrelationen zwischen OBS-Komponenten sind die wichtigste Entscheidungsgrundlage sowohl für die Qualitätsdefinition der OBS als auch für die Diagnostik ihrer Veränderungen. Sie werden größtenteils grafisch dargestellt. Die entsprechenden Abbildungen enthalten, neben der jeweils verwendeten Regressionsgeraden (oder -kurve), das Konfidenzintervall und die als Punkt dargestellte Probe. Auf diese Weise ist eine visuelle Dokumentation von Spezifika der OBS und eventueller Abweichungen von den Verhältnissen in natürlichen Böden möglich. Ein Vergleich aller Abbildungen liefert zudem Einblicke in die Richtung und Häufigkeit registrierter Abweichungen bei einzelnen Parametern.

Programmooptionen dokumentieren die wichtigsten Entscheidungskriterien und enthalten Angaben zu verwendete Berechnungsalgorithmen. Sie lassen sich durch manuelle Eingaben modifizieren.

Die am häufigsten verwendete Programmooption ist das Ausschalten der Eich- und Fehlerprüfung. Entsprechende Menüpunkte finden sich daher auch auf anderen Seiten / Modulen der Ergebnisausgabe. Ihre Anwahl unterstützt den Wechsel zwischen der Ergebnisdarstellung für ungestörte und gestörte Böden. Bei Nutzung dieser Option werden fehlerkritische Informationen gekennzeichnet, um Fehlinterpretationen zu vermeiden.

Die verwendete Primärdaten jeder analysierten Probe lassen sich grafisch oder tabellarisch darstellen. Bei der tabellarischen Darstellung kann zusätzlich zwischen einer Anzeige aller Daten und Daten in frei wählbaren Temperaturbereichen unterschieden werden.

## 9. Ergebnisbeispiele

### 9.1. Analysenergebnisse eines ungestörten Bodens

Folgendes Beispiel zeigt Analysenergebnissen des  $A_h$ -Horizontes (Entnahmetiefe: 0-5 cm) einer Parabraunerde unter einem Fichtenforst bei Bayreuth. Hinweise auf eine gestörte Bodenbildung wurden nicht gefunden. Die Kenngrößen der OBS weisen auf hohe Gehalte an umsetzbarer Substanz hin. Auch ihr Anteil an der Gesamtmenge der organischen Substanz ist sehr groß und der Humifizierungsgrad dementsprechend gering. Damit liegen für  $A_h$ -Horizonte von Waldböden humider Klimaregionen typische Ergebnisse vor.

**Startseite**  
Ergebnisausgabe

Version: 2.0 M V/99

**Thermogravimetrische Bodenanalyse**

**Probe: 44k**  
Verzeichnis: D:\zfg\kmin\

ermittelte Bodeneigenschaften		%
Gesamtkohlenstoff (C <sub>t</sub> ):	5.8	
Gesamtstickstoff (N <sub>t</sub> ):	0.33	
Tongehalt <sup>1)</sup> :	25	
Carbonat-C-Gehalt:	0.0	

<sup>1)</sup> bestimmt über den Gehalt an Huminstoffen

Glühverluste	Temperaturbereich	mg / g
nach DIN:	25 - 550 °C	148.4
Thermogravimetrischer Gesamtgewichtsverlust:	25 - 1000 °C	155.1
Organische Bodensubstanz (OBS):	25 - 600 °C	151.0

**Anmerkungen**

Es liegen für ungestörte Böden charakteristische Proportionen zwischen OBS-Komponenten vor.

Neue Auswertung

Stig - Umschalt - N

**OBS-Qualitätsanalyse**

- Kenngrößen
- Korrelationen
- Details

**Primärdaten**

- Tabelle
- Grafik
- Auswahl

→ Fehlerliste

→ Programmooptionen

### Kenngrößen der OBS (ungestörte Böden)

**Anmerkung:** Die Angaben zum heiß wasserlöslichen Kohlenstoff sind vorläufig. Eine Prüfung und Bewertung ist noch nicht möglich!

### Kenngrößen der OBS

zurück

**Probe: 44k**

Es liegen keine Hinweise auf eine eingeschränkte Auswertbarkeit vor.

	Gehalt	Bewertung	Min.	Max.
Gehalt an organischem Kohlenstoff (C <sub>o</sub> ):	58 mg / g Boden	hoch bis sehr hoch		
Gewichtsverlust der OBS <sup>1)</sup> :	151 mg / g Boden <sup>7)</sup>	hoch		
TG-Indikator für umsetzbare OS <sup>2)</sup> :	6,0 mg / g Boden	hoch bis sehr hoch		
tonunabhängige OBS-Komponenten <sup>3)</sup> :	106 mg / g Boden <sup>7)</sup>	hoch bis sehr hoch		
Umsetzbare / humifizierte Komponenten <sup>4)</sup> :	5,6	hoch bis sehr hoch		
Humifizierungsgrad <sup>5)</sup> :	1,8 mg OBS / mg C	sehr gering		
heißwasserlöslicher Kohlenstoff (157) <sup>6)</sup>	mg / 100 g Boden <sup>7)</sup>	nicht möglich		

**Anmerkungen**

- <sup>1)</sup> einschließlich bei 70 % rel. Luftfeuchte gebundenen Wassers
- <sup>2)</sup> thermogravimetrischer Indikatorwert (Gewichtsverluste zwischen 200 und 280)
- <sup>3)</sup> Gesamtgewichtsverlust der OBS minus gebundenes Wasser minus Humusstoffe
- <sup>4)</sup> Verhältnis des Indikatorwertes für umsetzbare Substanz zum Indikatorwert für Humusstoffe
- <sup>5)</sup> Gewichtsverluste der wasserfreien OBS je C - Gehalt
- <sup>6)</sup> Gewichtsverluste gebundenen Wassers und der Humusstoffe je C - Gehalt
- <sup>7)</sup> keine Prüfungen

Interpretation  
 → Programmoptionen  
 → Fehlerliste  
 Fehlerprüfung ein

### Korrelationen

**Anmerkung:** alle Punkte der analysierten Probe liegen innerhalb der Konfidenzintervalle, d.h. es gibt keine Hinweise auf Störungen bzw. Disproportionen.

### Beziehungen zwischen Komponenten der OBS

Startseite / Menü

**Probe: 44k**

Neue Auswertung  
 Brg - Umschalt - N  
 → Fehlerliste  
 → Programmoptionen  
 Diagnose von Störungen der Bodenbildung

**Beziehungen zwischen absoluten Gewichtsverlusten**

**Beziehungen zwischen Anteilen am Gesamtgewichtsverlust der OBS (in %)**

**Legende:**

- Datenpunkte, bei Werten außerhalb der Ellipse keine Anreicherung
- ansonstige Abweichungen

## 9.2. Analysenergebnisse eines gestörten Bodens

Folgende Abbildungen zeigen zum Vergleich die Ergebnisse einer thermogravimetrischen Analyse von Fugenmaterial einer Straße. Die Probe unterscheidet sich äußerlich nicht von humusreichen Sandböden. Der Nachweis einer anderen Genese ist mit bisherigen Methoden der Bodenanalyse jedoch sehr schwierig, weil die meisten Komponenten und Beimengungen des Straßenfugenmaterials auch in Böden vorkommen. Dennoch kann Straßenmaterial nicht als Bodenprobe bezeichnet werden. Die Prozesse der C- Anreicherung bei Straßenfugen sind mit denen von Böden kaum vergleichbar. Darüber hinaus kann mit einer adäquaten Artenvielfalt von Bodenorganismen nicht gerechnet werden und es liegen keine anderweitigen Anhaltspunkte für eine Einordnung als Boden vor.

Dies zeigt sich bei der Analyse des Datenmaterials in massiven Disproportionen zwischen einzelnen Komponenten der OBS. Die thermogravimetrische Bodenanalyse liefert folglich keine Angaben zur Kennzeichnung der OBS, sondern lediglich Informationen zu festgestellten Abweichungen und Störungen der Bodenbildung. Zugleich werden die Ergebnisse der thermogravimetrischen Bestimmung von Bodeneigenschaften als unsicher markiert, um Fehlinterpretationen auszuschließen.

Startseite  
Ergebnisausgabe

## Thermogravimetrische Bodenanalyse Version: 2.0 M V/99

**Probe: gfuqe**  
Verzeichnis: D:\gfuqe\atgel

**Ergebnisse der Anwendungsprüfung**  
Es wurden 9 Eichbereichsüberschreitungen sowie 8 Disproportionen zwischen OBS - Komponenten festgestellt.  
**Die Ergebnisse weisen auf eine veränderte Bodenbildung hin. Die Aussagefähigkeit der OBS-Kenngrößen ist eingeschränkt. Sie können die Fehlerliste für eine Diagnostik von Störungen der Bodenbildung verwenden!**

**ermittelte Bodeneigenschaften**

	%
Gesamtkohlenstoff (C <sub>t</sub> ):	(1.9) ± (0.2) %
Gesamtsäurestoff (N <sub>t</sub> ):	(0.2) ± (0.0) %
Tongehalt: <sup>1)</sup>	(12.7) ± (4.7) %
Carbonat-C-Gehalt:	0.0 ± 0.1

<sup>1)</sup> Tongehalt geschätzt über Masse gebundenen Wassers

**Glühverluste**

	Temperaturbereich	mg / g
nach DIN	25 - 550 °C	58.1
thermogravimetrischer Gesamtgewichtsverlust	25 - 1000 °C	72.0
Organische Bodensubstanz (OBS):	25 - 600 °C	61.9

**Neue Auswertung**  
Srg - Umschalt - N  
→ Fehlerliste

**Primärdaten**  
→ Tabelle  
→ Grafik  
→ Auswahl  
→ Programmoptionen

Fehlerliste  
(gestörte Böden)

## Unzulässige Abweichungen und Fehler

Startseite / Menü → Programmoptionen    OBS-Qualitätsanalyse    Diagnose von Störungen der Bodenbildung  
Eichprüfung aus    Fehlerprüfung aus    → Korrelationen

Fehlerprüfstatus: vollständige Fehlerprüfung

**Es wurde(n) 15 unzulässige Abweichung(en) festgestellt**

**folgende Eichbereiche wurden überschritten:**

**Kontrollkriterien:**

- die absoluten Gewichtsverluste je % C (Qf) für gebundenes Wasser sind **zu niedrig** 0 % Abweichung
- die absoluten Gewichtsverluste (Q/a) für Humusstoffe sind **zu hoch** 16 % Abweichung
- die Anteile am Gesamtgewichtsverlust von gebundenem Wasser bei K2 sind **zu niedrig** 39 % Abweichung
- von humifizierten Komponenten bei K3 sind **zu hoch** 81 % Abweichung
- von gebundenem Wasser für K4 sind **zu niedrig** 39 % Abweichung
- von humifizierten Komponenten bei K4 sind **zu hoch** 81 % Abweichung

**multiple Korrelationen des Gesamtgewichtsverlustes (GGV)**

- GGV = f(Gewichtsverluste bei 110°C; Gewichtsverluste bei 520 °C)  
die Gewichtsverluste für gebundenes Wasser sind **zu niedrig** 0 % Abweichung
- GGV = f(Gewichtsverluste bei 1°C; Gewichtsverluste bei 1°C)  
Gewichtsverluste für gebundenes Wasser sind **zu hoch** 15 % Abweichung

**Bodeneigenschaften:**

- der thermogravimetrisch geschätzte Tongehalt (über Humusmenge geschätzt) ist **zu hoch** 17 % Abweichung

**folgende Beziehungen zwischen Komponenten sind gestört:**

**Proportionen zwischen OBS-Komponenten**

- bei Qf (Beziehungen zwischen Gewichtsverlusten an Humusstoffen und gebundenen Wassers) je % C **ist das gebundene Wasser zu niedrig oder der Humusgehalt zu hoch** -307 % Abweichung
- bei Qfa (Beziehungen zwischen Gewichtsverlusten an Humusstoffen und gebundenen Wassers) **ist das gebundene Wasser zu niedrig oder der Humusgehalt zu hoch** -714 % Abweichung
- bei Q2 (Beziehungen zwischen Anteilen umsetzbarer Substanz und gebundenen Wassers) **sind die Anteile gebundenen Wassers oder der umsetzbaren Komponenten zu gering** -238 % Abweichung
- bei Q3 (Beziehungen zwischen Anteilen umsetzbarer Substanz und Humusstoffen) **ist der Anteil an Humusstoffen oder umsetzbarer Komponenten zu hoch** 737 % Abweichung
- bei Q4 (Beziehungen zwischen Anteilen gebundenen Wassers und Humusstoffen) **ist das gebundene Wasser zu niedrig oder der Humusgehalt zu hoch** 913 % Abweichung

**Abhängigkeit des Gesamtgewichtsverlustes (GGV) von anderen Komponenten**

- Gewichtsverlust der OBS = f(Gewichtsverluste bei 350°C; Gewichtsverluste bei 530 °C)  
**die analysierten Gewichtsverluste sind höher als die berechneten** 595 % Abweichung

### Diagnostik von Störungen (gestörte Böden)

Startseite ungestörte Bodenbildung | Startseite gestörte Bodenbildung

OBS-Qualitätsanalyse Kenngrößen | Details | Korrelationen | Programmoptionen | Fehlerliste | Diagnose von Störungen

Primärdatenanzeige Tabelle | Grafik | Auswahl

### Identifizierte Störungen

Startseite / Menü

**Größe festgestellte Überschreitung eines Toleranzbereiches:**  
 7.37-fache eines Grenzwertes | Bewertung: extrem große Störung

Anmerkungen: keine

Fehlerprüfung aus

Nr.	Größe <sup>1)</sup> %	abs	Art der Störung	Bewertung der Störung
1	92	6.8	selektiver Abbau organischer Bodensubstanz oder Anreicherung mit bodenfremden Komponenten	extrem große Störung
2	80	5.9	Die Menge an humifizierten bzw. thermisch stabilen Komponenten ist zu groß	signifikant, sehr große Störung
3	68	5.0	Die Menge biologisch umsetzbarer Komponenten ist zu groß	signifikant, sehr große Störung
4	68	5.0	Die gemessenen Gesamtgewichtsvorluste sind zu klein	signifikant, sehr große Störung
5	66	4.9	Die Menge gebundenen Wassers ist zu klein	signifikant, sehr große Störung
6	8	0.6	Die Gewichtsvorluste zur Bestimmung des C-Gehältes sind zu klein	eventuell noch vernachlässigbar

Größe<sup>1)</sup> Größe der Störung in %; relativ zur größten Abweichung (abzüglich widersprüchlicher Ergebnisse anderer Störungen)  
 absolut: Überschreitung um das x-fache der zulässigen Toleranzgrenze

### Korrelationen

Startseite ungestörte Bodenbildung | Startseite gestörte Bodenbildung

OBS-Qualitätsanalyse Kenngrößen | Details | Korrelationen | Programmoptionen | Fehlerliste | Diagnose von Störungen

Primärdatenanzeige Tabelle | Grafik | Auswahl

**Anmerkung:** Mehrere Überschreitungen von Konfidenzintervallen deuten auf massive Störungen der Bodenbildung bzw. auf das Fehlen einer natürlichen Bodenbildung hin

### Beziehungen zwischen Komponenten der OBS

Startseite / Menü

Probe: **gfuje**

Neue Auswertung: Bsp - Umschalt - N

Fehlerliste | Programmoptionen

Diagnose von Störungen der Bodenbildung

**Beziehungen zwischen absoluten Gewichtsvorlusten**

**Beziehungen zwischen Anteilen am Gesamtgewichtsvorlust der OBS (in %)**

**Legende:**

- Datenpunkte, bei Werten außerhalb der Skalierung keine Anzeige
- ? arzußige Abweichungen

### 9.3. Primärdatendarstellungen

### Primärdatentabelle (alle Daten)

Startseite ungestörte Bodenbildung | Startseite gestörte Bodenbildung

OBS-Qualitätsanalyse Kenngrößen | Details | Korrelationen | Programmoptionen | Fehlerliste | Diagnose von Störungen

Primärdatenanzeige Tabelle | Grafik | Auswahl

**Anmerkung:** Abbildung gekürzt. Es sind nur 21 von 2925 Datensätzen zu erkennen.

### Primärdaten

Startseite / Menü

Probe: **1k**

Datenfile: **D:\g\5km\1k1.**

Datenfile-Länge: 2  
 Datei: 1k  
 Typ:  
 Curdir: D:\g\5kmin  
 Info:

**Primärdatencharakteristik:**

Anzahl:	2925 Datensätze
Datenaufzeichnungsdichte:	3 Werte / °C
Datenaufzeichnungsdichte:	4 Werte / Sekunde
Einwaage (proschmelz):	665.04 mg
DTG-Faktor für Grafik:	20 Multiplikationsfaktor
Heizraste:	5.00 °C/min

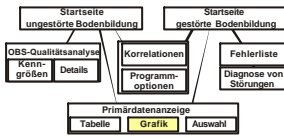
**Sonstige Informationen**

maximale Analysentemperatur:	1000 °C
maximale Probertemperatur:	983 °C
Starttemperatur:	25.0 °C
minimale Probertemperatur:	30.8 °C
Gewichtsvorluste bis 1000 °C <sup>(1)</sup> :	0.00 mg / g Einwaage
Gewichtsvorluste bis 1000 °C <sup>(1)</sup> :	0.00 % Glühverlust OBS

<sup>(1)</sup> geschätzt

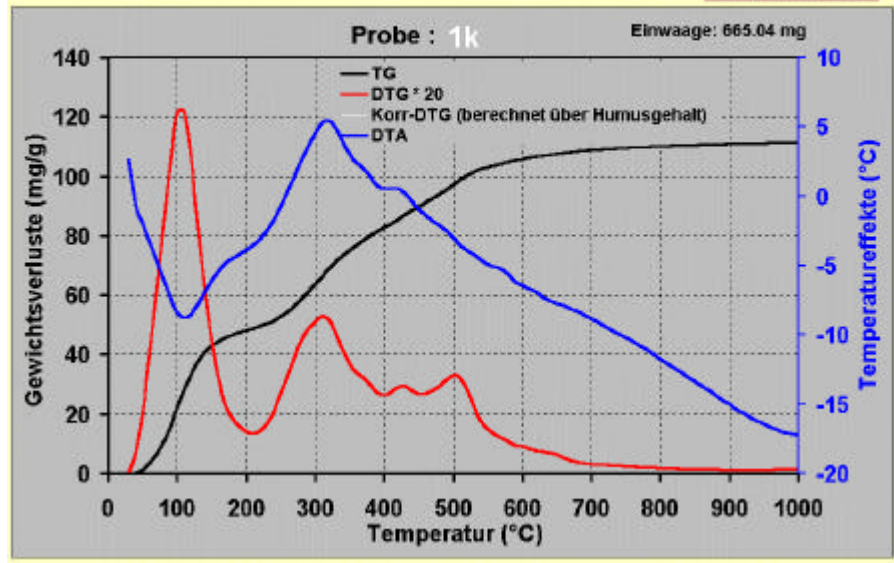
Index	Time	T	T	weight
Nr	seconds	sample	programm	mg
0	0	30.95	25.0	665.0342
1	4	30.77	25.3	665.0352
2	8	30.84	25.7	665.0369
3	12	30.92	26.0	665.0383
4	16	31.02	26.3	665.0406
5	20	31.12	26.7	665.0422
6	24	31.25	27.0	665.0433
7	28	31.38	27.3	665.0443
8	32	31.52	27.7	665.0441
9	36	31.67	28.0	665.0439
10	40	31.83	28.3	665.0434
11	44	31.99	28.7	665.0426
12	48	32.15	29.0	665.0403
13	52	32.32	29.3	665.0383
14	56	32.47	29.7	665.0361
15	60	32.65	30.0	665.0336
16	64	32.84	30.3	665.0300
17	68	33.03	30.7	665.0266
18	72	33.22	31.0	665.0229
19	76	33.41	31.3	665.0190
20	80	33.59	31.7	665.0159
21	84	33.78	32.0	665.0090

# Primärdatengrafik

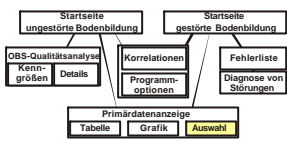


# Primärdaten-Grafik

Startseite / Menü



Primärdatentabelle  
(Daten frei wählbarer  
Temperaturbereiche)



Primärdatenauswahl

Startseite / Menü

Probe: 1k

Meßdaten für wählbare Analysetemperaturen

(Datendichte: ein Meßwert je 0,3 °C)

	Analysen- temperatur °C	Proben- temperatur		Gewichts- verluste mg / g <sup>1)</sup>	Gewichts- differenz <sup>2)</sup> mg / g	Bemerkungen
		°C	Δ°C			
1	25.0	30.9	+5.9	0.0	-	
2	120.0	111.5	-8.5	33.6	33.6	
3	150.0	144.0	-6.0	43.1	8.5	
4	200.0	196.2	-3.8	48.3	6.2	
5	250.0	249.3	-0.7	63.0	4.7	
6	300.0	304.6	+4.6	63.9	10.9	
7	350.0	363.0	+13.0	76.4	11.5	
8	400.0	400.6	-0.6	82.8	7.5	
9	500.0	497.0	-3.0	97.4	14.6	
10	800.0	788.3	-11.7	110.1	12.7	

<sup>1)</sup> Gewichtsverlust seit Analysenbeginn bis zur angegebenen Temperatur in mg / g Einwaage  
<sup>2)</sup> zur korrigierten Temperatur

## 10. Anhang

10.1.	Hintergrundinformationen und Besonderheiten des Verfahrens .....	16
10.1.1.	Methodische Herangehensweise.....	16
10.1.2.	Unterschiede zur klassischen Humusanalytik .....	16
10.1.3.	Bestimmung des Humifizierungsgrades.....	19
10.1.4.	Quantifizierung einzelner Bestandteile der OBS .....	19
10.2.	Abbildungen zu theoretischen Grundlagen, Ergebnissen und Anwendungsbeispielen (Posterkopien) .....	21

## **10.1. Hintergrundinformationen und Besonderheiten des Verfahrens**

### **10.1.1. Methodische Herangehensweise**

Bei der thermogravimetrischen Bodenanalyse werden keine Einzelverbindungen, die chemische Zusammensetzung oder Struktur der organischen Bodensubstanz (OBS) analysiert. Im Unterschied zur klassischen Thermoanalytik erfolgt keine Identifikation von Einzelprozessen des thermischen Zerfalls, keine Quantifizierung einzelner Ausgangsstoffe, Reaktionsprodukte etc..

An ihrer Stelle werden in Anlehnung an integrative Verfahren der klassischen Humusanalytik große Komponentengruppen beliebiger chemischer Zusammensetzung (umsetzbare und humifizierte Bestandteile) und die Menge gebundenen Wassers quantifiziert. Dazu werden die Gewichtsverluste in vordefinierten "diagnostischen" Temperaturbereichen verwendet. Zusätzlich zu klassischen Verfahren der Humusanalyse ist eine Auswertung von Proportionen zwischen OBS-Komponenten (gruppen) enthalten. Sie ermöglicht eine bessere Erfassung von Spezifika biologischer Transformationsprozesse in Böden als die alleinige Interpretation absoluter Mengen (siehe "Wirkungsprinzip der Humusstoffe").

Diese Vorgehensweise macht das Verfahrens unabhängig von Bodenbildungsfaktoren (Zusammensetzungen von Pflanzengesellschaften und Bodenorganismen, Nutzungsrichtungen, geologischen Ausgangssubstraten der Bodenbildung, Qualität organischer Rückstände usw.). Allerdings ist keine präparative Gewinnung identifizierter OBS-Komponenten (z.B. Extrakte, Präparate) nach oder während der thermogravimetrischen Analyse möglich. Die quantifizierten Komponenten stehen somit nicht für weiterführende Untersuchungen zur Verfügung.

Eine Kompensation damit verbundener Nachteile ist Bestandteil der geplanten Weiterentwicklung. Sie wird eine Analyse der thermischen Zerfallsprodukte beinhalten.

### **10.1.2. Unterschiede zur klassischen Humusanalytik**

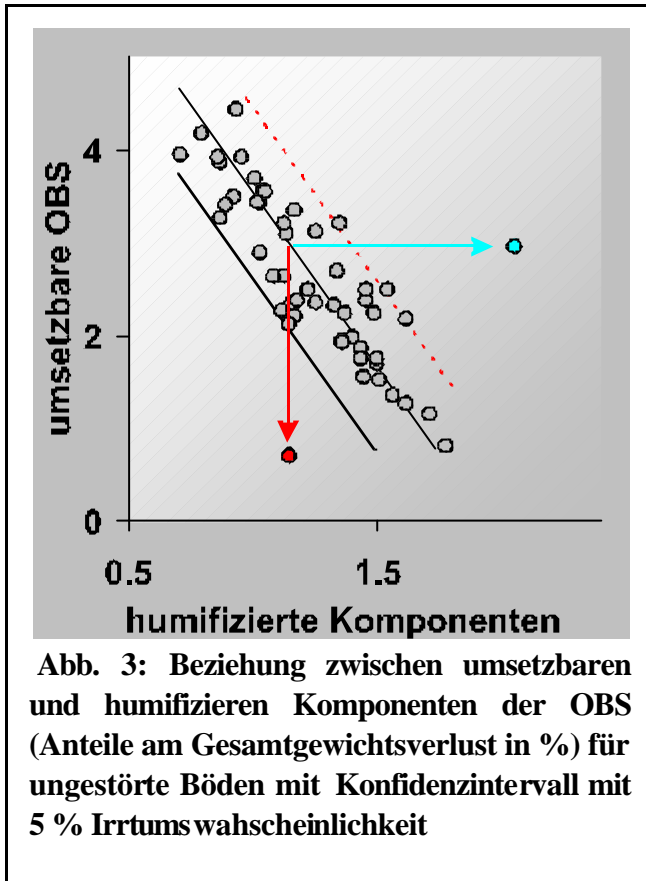
Die zur Kennzeichnung der OBS verwendeten Algorithmen nutzen und ergänzen traditionelle Analyseverfahren. So gehört beispielsweise eine Bewertung des Versorgungszustandes von Ackerböden mit organischer Substanz über die Menge umsetzbarer Komponenten zum gegenwärtigen Stand der Kenntnisse. Überregionale Vergleiche von Böden mit unterschiedlicher Nutzungsrichtung (z.B. Ackerbau und Forstwirtschaft) waren auf dieser Grundlage jedoch nicht möglich, weil die Menge umsetzbarer Substanz von vielen Faktoren beeinflusst wird (z.B. Menge zugeführter Rückstände, Qualität, Bodentyp, hydromorphe Prozesse). Aus gleichen Gründen ließen sich Variationen im Gehalt an umsetzbarer Substanz nur bedingt Erträgen, der Wirkung von Düngungsmaßnahmen, des Klimas, der Vegetation, des Ausgangssubstrates etc. zuordnen.

Die thermogravimetrische Bodenanalyse bietet demgegenüber die Möglichkeit einer gleichzeitigen Quantifizierung umsetzbarer und humifizierter Komponenten. Der Gehalt umsetzbarer Komponenten läßt sich so in Relation zur Menge an Humusstoffen darstellen. Humusstoffe sind ein Ergebnis der Bodenbildungsbedingungen an einzelnen Standorten. Der Quotient aus umsetzbarer zu humifizierter Substanz dokumentiert daher den aktuellen Zustand der OBS in Relation zu den Bedingungen während der Bodenbildung. Dadurch wird der Einfluß langfristiger Faktoren der Bodenbildung auf die Anreicherung mit umsetzbarer Substanz kompensiert.

Nach bisherigen Erfahrungen sind darauf aufbauende Ergebnisse zur OBS überregional, d.h. unabhängig von klimatischen Einflüssen, dem Klima, geologischen Substraten etc. vergleichbar. Variationen der OBS - Zusammensetzung lassen sich veränderten Wirkungen der Bodennutzung, des Klimas, der Ausgangssubstrate etc. leichter zuordnen.

Die festgestellten Beziehungen zwischen umsetzbaren und humifizierten Substanzen in Böden ohne menschlichen Einfluß bieten darüber hinaus zusätzliche Möglichkeiten für eine Beschreibung von Besonderheiten der Bodenbildung sowie zur Diagnostik von Störungen der Bodenbildung.

So definiert die Position der Punkte auf der Korrelationsgeraden in Abb. 3 "normale" Variationen



**Abb. 3: Beziehung zwischen umsetzbaren und humifizierten Komponenten der OBS (Anteile am Gesamtgewichtsverlust in %) für ungestörte Böden mit Konfidenzintervall mit 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit**

umsetzbarer und humifizierter Substanz unter natürlicher Vegetation ohne Eingriffe des Menschen (z.B. durch Forstwirtschaft, Immissionen etc.). Damit verbunden sind zugleich charakteristische Proportionen zwischen beiden Komponenten.

Menschliche Eingriffe wirken sich auf umsetzbare und humifizierte Komponenten der OBS unterschiedlich aus. Dadurch entstehen charakteristische Veränderungen und Disproportionen. Sie äußern sich in Überschreitungen des Konfidenzintervalls, daß mit roten gestrichelten Linien gekennzeichnet wurde.

Beimengungen von Holzkohle erhöhen z.B. den Anteil thermisch stabiler Komponenten und täuschen dadurch überhöhte Anteile an Humusstoffen vor. Dadurch entstehen in der Abbildung Abweichungen nach rechts (blauer Punkt).

Bei Ackernutzung verringert sich hingegen die Menge umsetzbarer Komponenten, während die Menge an Humusstoffen gleich bleibt. Dies zeigt sich in Abb. 3 in Abweichungen nach unten (roter Punkt).

Unabhängig von sonstigen Faktoren der Bodenbildung lassen sich somit aus der Richtung von Abweichungen einzelne Störfaktoren Veränderungen der OBS-Qualität zuordnen.

### Zuverlässigkeit der Diagnostik

Die Sicherheit dieser Verfahrensweise ist **erstens** von der Enge der Konfidenzintervalle abhängig. Je enger Konfidenzintervalle sind, desto sicherer lassen sich Störungen und Abweichungen von natürlichen Verhältnissen beschreiben. Für die Enge der Konfidenzintervall ist der Grad der „Naturnähe“ bzw. das völlige Fehlen menschlicher Beeinflussungen entscheidend. Die hier verwendeten Konfidenzintervalle orientieren sich an Ergebnissen zu 53 Böden aus Dauerbeobachtungsflächen in Biosphärenreservaten und Naturschutzgebieten unter Berücksichtigung landwirtschaftlicher Dauerversuche in mehreren Klimazonen, vorzugsweise aus industriell völlig unbelasteten und immissionsarmen Gebieten Westrußlands und Sibiriens.

Die Größe der Konfidenzintervalle läßt sich über einen Faktor bei den Programmoptionen modifizieren. Als Vorgabe wird die zweifache Standardabweichung der festgestellten Korrelationen verwendet.

**Zweitens** beeinflusst die Anzahl berücksichtigter Wechselbeziehungen zwischen den OBS-Komponenten die Qualität der Diagnostik. So können beispielsweise in ackerbaulich genutzten Böden Anteile umsetzbarer Komponenten reduziert sein und gleichzeitig Beimengungen mit Holzkohle

überhöhte Gehalte an Humusstoffen vortäuschen. Bestimmten Proportionen beider Störungen können Abweichungen induzieren, deren Überlagerung zu einem Endergebnis innerhalb des Konfidenzintervalls führt. Unabhängig von der Größe der einzelnen Störungen sind unter solchen Gegebenheiten Veränderungen der OBS nur an Hand von Lageverschiebungen der Probe nachweisbar. Dies setzt parallele Untersuchungen mit geeigneten Vergleichsproben ohne Störungen voraus, die meist nicht vorhanden sind.

Um damit verbundene Unsicherheiten zu reduzieren und Fehlinterpretationen auszuschließen, werden gegenwärtig zwölf Komponenten der OBS analysiert und in fünf bilateralen sowie drei multiplen Beziehungen einander gegenübergestellt. Jede der geprüften Beziehungen liefert unterschiedliche Aussagen. Überlagerungen einzelner Störungen können lediglich Fehlinterpretationen zu einzelnen Beziehungen verursachen. Da jedoch an Stelle einzelner Beziehungen Abweichungsmuster interpretiert werden, ist die Wahrscheinlichkeit einer fehlerhaften Erkennung von Störungen sehr gering.

Allerdings steigt mit der Anzahl von Störungen die Komplexität der Auswertung. Im gleichen Maße sinkt die Interpretierbarkeit von festgestellten Modifikationen der OBS. Daher sind multiplen Störungen zwar sicher nachweisbar, jedoch lassen sich mögliche Ursachen festgestellter Disproportionen nur bedingt eingrenzen bzw. mit großen Unsicherheiten behaftet.

**Drittens** bestehen multiple Interpretationsmöglichkeiten bei festgestellten Abweichungen innerhalb einzelner Beziehungen. So sind z.B. Abweichungen einer Probe in Abb. 3 nach rechts nicht nur mit Beimengungen von Holzkohle erklärbar. Ähnliche Effekte können auch durch hydromorphe Umsatzbedingungen entstehen. Darüber hinaus verursachen sehr große Mengen an organischen Düngemitteln Abweichungen nach oben. Aus der Analyse einer einzelnen Probe und Beziehung läßt sich daher nicht feststellen, ob eine Abweichung nach rechts oder nach oben vorliegt.

Durch die Berücksichtigung mehrerer Beziehung und die Verwendung von Abweichungsmustern werden mehrere Interpretationsmöglichkeiten jedoch meist weitgehend eingeschränkt.

So erhöht z.B. Holzkohle die Menge thermisch stabiler Verbindungen in der OBS. Sie täuscht damit überhöhte Anteile an Humusstoffen vor und stört die Beziehung in Abb. 3. Holzkohle beeinflusst aber nicht den Anteil an gebundenem Wasser und verändert nicht die Menge umsetzbarer Substanz. Bei alleiniger Störung der OBS-Analyse und Bodenbildung durch Holzkohle dürfen sich daher keine Abweichungen bei Beziehungen zwischen umsetzbarer Substanz und der Menge gebundenen Wassers nachweisen lassen. Ist dies dennoch der Fall, sind die festgestellten Abweichungen nicht durch Holzkohle bedingt oder es liegt eine Überlagerung mit anderen Störungen vor.

Analog dazu ist die Verwendung mehrerer Beziehungen eine grundlegende Voraussetzung für eine Diagnostik von Störungen der Bodenbildung durch eine Kontrolle der Interpretation festgestellter Abweichungen bei einzelnen Beziehungen.

**Anmerkung:** Der hier diskutierte Nachweis von bodenfremden, thermisch stabilen C funktioniert unabhängig von der chemischen Zusammensetzung. Dies ist für viele Aspekte der Bodenanalyse vorteilhaft. Jedoch ist es prinzipiell nicht möglich die Herkunft des bodenfremden C zu bestimmen. Diese Einschränkung ist unbedingt zu berücksichtigen. So läßt sich mit Hilfe der thermogravimetrischen Bodenanalyse gegenwärtig nicht feststellen, ob Kohlenstoff aus Schlacken, Holzkohle, lithogenem Kohlenstoff, Komposten oder anderen Quellen Ursache von festgestellten Störungen ist, auch wenn die Aussagen aller Beziehungen eindeutig sind.

**Viertens** ist eine Verifikation von diagnostizierten Störungen der Bodenbildung möglich. Voraussetzung dafür ist jedoch eine Gegenüberstellung der analysierten Proben mit einem ungestörten Boden gleicher Entstehungsbedingungen oder die Simulation von Bodenveränderungen (z.B. durch Einmischen von Holzkohle). Leider ist dies nur in Ausnahmefällen realisierbar. Hauptursache ist das Fehlen einer ausreichenden Vielfalt von Böden ohne menschlichen Einfluß.

### 10.1.3. Bestimmung des Humifizierungsgrades

Eine Besonderheit der thermogravimetrischen Bodenanalyse ist die gleichzeitige Abschätzung des Gesamt - C-Gehaltes von Bodenproben und der Menge an organischer Bodensubstanz. Das Verhältnis beider Größen dient in der klassischen Humusanalytik zur Beschreibung des Humifizierungsgrades.

Die Aufwendungen für die Bestimmung des Humifizierungsgrades sind bei traditionellen Analyseverfahren sehr hoch. Bekannt ist daher oft nur der mittlere Humifizierungsgrad ackerbaulich genutzter Böden. Er wird als Umrechnungsfaktor (1.724) zur Abschätzung der Humusmenge aus dem elementaranalytischen C-Gehalt oder zur Abschätzung der C - Menge aus Glühverlusten verwendet.

Die thermogravimetrischen Bodenanalyse erlaubt demgegenüber eine individuelle Quantifizierung des Humifizierungsgrades. Sie liefert also zusätzliche Informationen zur OBS bei gleichzeitig reduzierten Aufwendungen für die Analytik.

### 10.1.4. Quantifizierung einzelner Bestandteile der OBS

Die zur Diagnostik von OBS-Komponenten verwendeten Temperaturintervalle sind sehr eng. Die gemessenen Gewichtsverluste repräsentieren oft nur Bruchteile der zu quantifizierenden Komponenten. Dies ist notwendig für eine funktionsorientierte Bewertung der OBS-Qualität, weil enge Temperaturbereiche Überlagerung von Gewichtsverlusten verschiedener Komponenten ausschließen und dadurch Fehlinterpretationen vermeiden helfen. Allerdings beschreiben die Gewichtsverluste in den verwendeten diagnostischen Temperaturintervallen nicht die Gesamtmenge jeweiligen Komponenten.

Wichtig ist dieser Aspekt vor allem für die Bestimmung umsetzbarer Komponenten. Der Temperaturbereich in dem sich biologisch umsetzbare Komponenten verändern ist sehr groß (ca. 150 °C bis 550 °C). In weiten Teilen dieses großen Temperaturbereiches überlagern sich die Gewichtsverluste umsetzbarer Komponenten von gebundenen Wasser und Humusstoffen. In den Randbereichen dominieren sogar Gewichtsverluste dieser Komponenten an Stelle umsetzbarer Bestandteile (um 150 °C gebundenes Wasser, um 500 °C Humusstoffe). Eine direkte Quantifizierung umsetzbarer Komponenten über die Gewichtsverluste des gesamten Zerfallsbereiches ist daher mit sehr großen Unsicherheiten verbunden.

Aus der Kenntnis der multiplen Beziehungen zwischen dem thermogravimetrischen Gesamtgewichtsverlust, der Menge umsetzbarer Komponenten und dem Tongehalt kann jedoch die Gesamtmenge umsetzbarer Komponenten indirekt ermittelt werden:

Benötigt werden dazu die Korrelationsparameter z.B. der Beziehungen zwischen thermischen Gesamtgewichtsverlust der OBS (25 - 650 °C), C- und Tongehalt: Gesamtgewichtsverlust (in mg / g Einwaage) = 1.472 \* C-Gehalt (in mg / g) + 1.80 \* Tongehalt (in %) - 0.33 (B = 0.96).

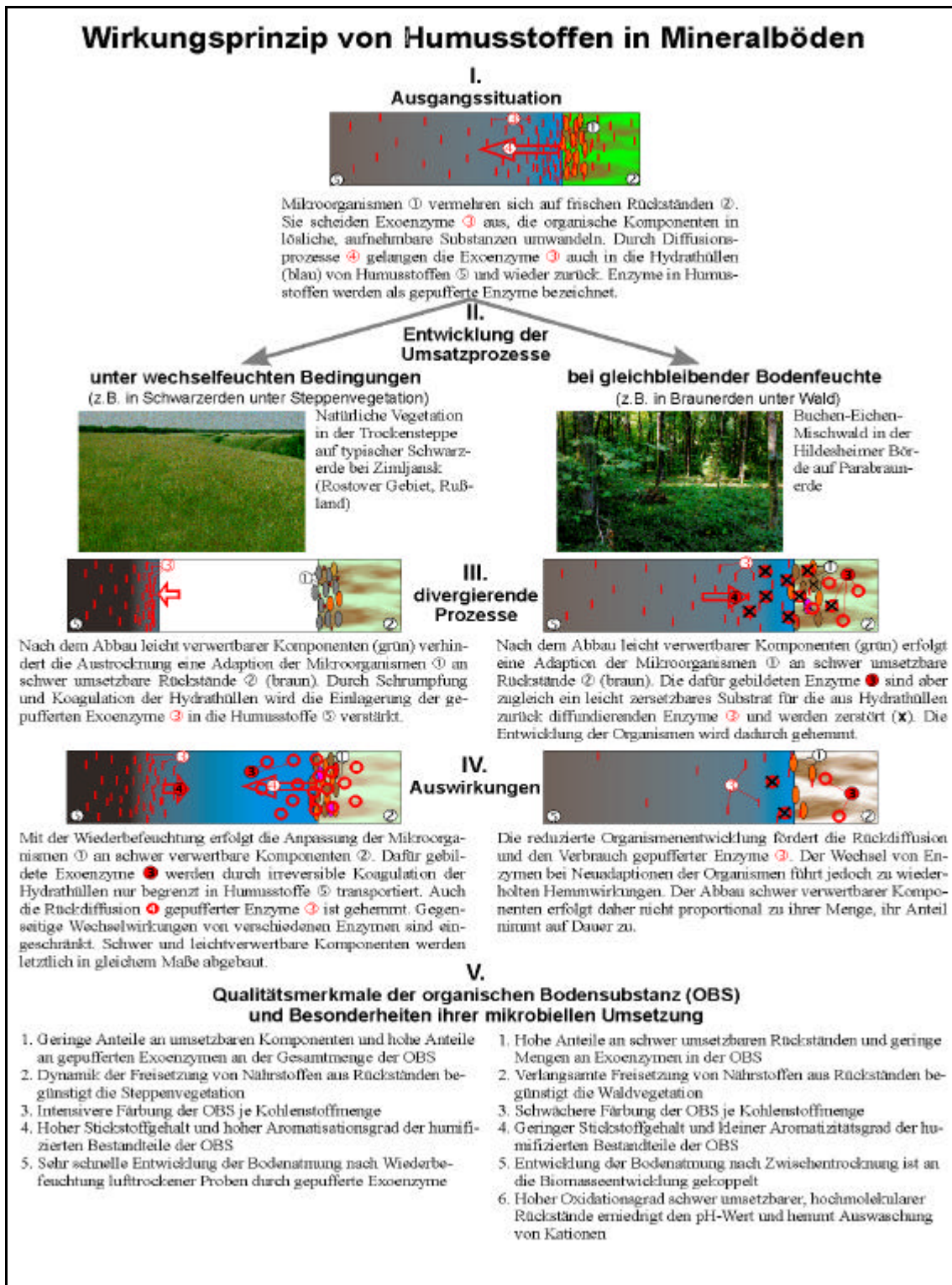
Mit dieser Beziehungen lassen sich unter Verwendung des Tongehaltes die tonabhängige Gewichtsverluste der Probe bestimmen, die von humifizierten Komponenten und gebundenem Wasser verursacht werden [z.B.: 1.8 \* 25 = 45 mg / g Einwaage]. Vom gemessenen Gesamtgewichtsverlust wird dieser Betrag abgezogen. Das Ergebnis entspricht dem Gewichtsverlust umsetzbarer Bestandteile: z.B. 151 - 45 = 107 mg / g Einwaage.

Das Ergebnis der Berechnung läßt sich durch analoge Berechnungen mit anderen multiplen Beziehungen verifizieren. Eine Ausgabe der Ergebnisse durch die Software erfolgt nur bei tolerierbaren Variationen der Ergebnisse unterschiedlicher Berechnungsverfahren oder die Ergebnisse werden als unsicher gekennzeichnet. Bei festgestellten Disproportionen zwischen OBS - Komponenten läßt sich hingegen eine Ergebnisausgabe nur auf größeren Umwegen erzwingen, weil nicht sinnvoll.

**Anmerkung:** In den meisten Fällen ist der Indikatorwert für umsetzbare Komponenten (Gewichtsverluste zwischen 280 °C und 290 °C) für einen Vergleich von Böden ausreichend. Er korreliert mit der Gesamtmenge umsetzbarer Substanz in Böden, wenn die Kontrollkriterien keine Disproportionen zwischen den Komponenten diagnostizieren. Treten hingegen Abweichungen bei Kontrollkriterien auf, ist die Bestimmung der Gesamtmenge wegen nicht quantifizierbarer Fehlermöglichkeiten nicht sinnvoll.

Eine Berechnung der umsetzbaren Komponenten über tonunabhängige Bestandteile ist daher nur dann sinnvoll, wenn ein Vergleich mit Ergebnissen früherer Methoden notwendig ist.

## 10.2. Abbildungen zu theoretischen Grundlagen, Ergebnissen und Anwendungsbeispielen (Posterkopien)



# Die thermogravimetrische Analyse der organischen Bodensubstanz (OBS)

## I. Methodische Grundlagen

- Wirkungsprinzip von Humusstoffen in Mineralböden
- gravimetrische Bestimmung einzelner Komponenten der organischen Bodensubstanz durch Analyse ihrer thermischen Zerfallsdynamik unter definierten Bedingungen

## II. Probenmaterial

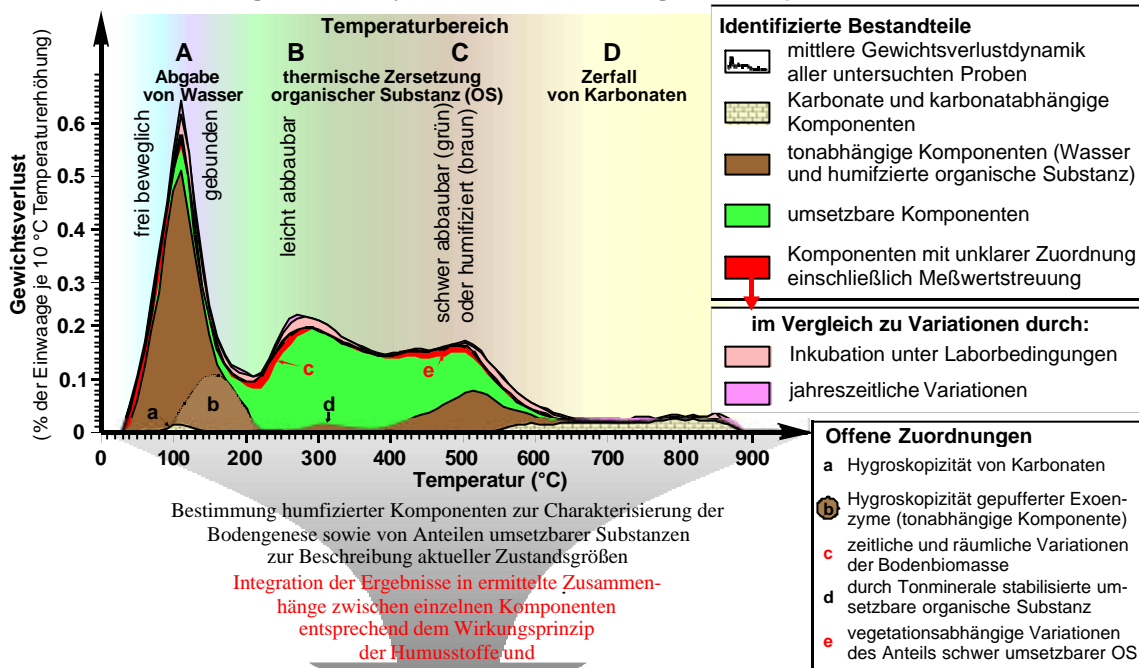
### Böden

- aus Dauerversuchen, Biosphärenreservaten und Langzeitbeobachtungsflächen
- aller wichtigen Klimazonen Mittel- und Osteuropas (von der südlichen Taiga bis zur Trockensteppe)
- jeweils mit natürlicher Vegetation, Ackerbau und forstwirtschaftlicher Nutzung an den einzelnen Entnahmestellen
- auf unterschiedlichen geologischen Ausgangsmaterialien
- zu drei Probenahmeterminen (Herbst, Frühjahr, Sommer)

### mit folgenden Eigenschaften:

Gesamt-C-Gehalt:	0.2 - 6 %
Gesamt-N-Gehalt:	0.03 - 0.46 %
Karbonatgehalt:	0 - 4 %
Wasserhaltefähigkeit (pF 1.8)	9 - 54 Gew. %
Tongehalt:	7 - 55 %
Schluffgehalt:	9 - 84 %
Sandgehalt:	0 - 84 %
pH <sub>CaCl<sub>2</sub></sub> Werte	3.5 - 7.6

## III. Thermische Degradationsdynamik und Zuordnung von Komponenten



## IV.

Bodeneigenschaften	Kenngrößen der OBS-Qualität	thermogravimetrischen Kontrollkriterien
Quantitative Bestimmung des Ton- und Karbonatgehaltes in Böden, der Hygroskopizität sowie der C- und N- Menge in der OBS	Berechnung von Qualitätsindizes, die Anteile von Komponenten der OBS mit leicht klassifizierbarem Bezug zu Klima, Bodengenese, Vegetation und Bodennutzung unabhängig von der stofflichen Zusammensetzung beschreiben	Unterscheidung von Böden und Substraten sowie Nachweis von Störungen bodenspezifischer Umsatzprozesse und von bodenfremden Kohlenstoff (z.B. aus Holzkohle, Schlacken)

# Thermogravimetrische und klassische Bestimmung von Bodeneigenschaften (Methodenvergleich)

**I. Zielstellung** Überprüfung der thermogravimetrischen Bodenanalyse als Verfahren zur Quantifizierung von Bodeneigenschaften

## II. Bestimmungsverfahren

### Klassische Methoden

Elementaranalyse (Carlos Erba)  
 Elementaranalyse (Carlos Erba)  
 CO<sub>2</sub>-Messung nach HCl-Zugabe  
 Sedimentationsanalyse (Pipettmethode)



### Thermogravimetrie

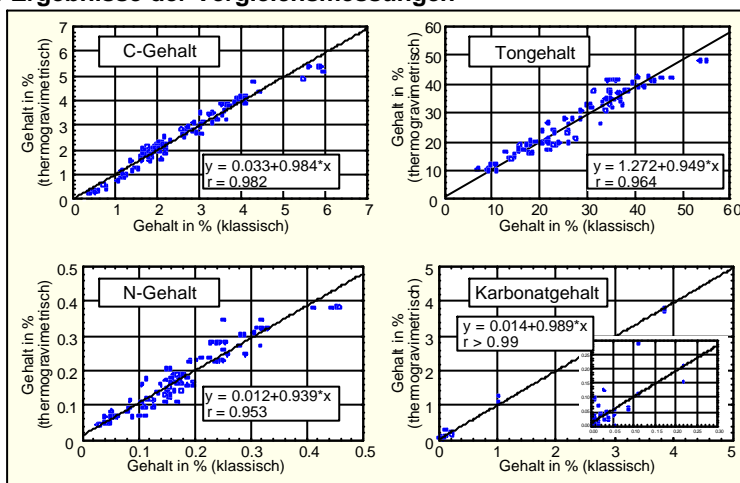
Ableitung aller Bodeneigenschaften aus der thermischen Destruktionsdynamik im Temperaturbereich von 20 °C bis 950 °C (siehe Poster: "Die thermogravimetrische Analyse der organischen Bodensubstanz")

## III. Probenaufbereitung

Standardverfahren: Lufttrocknung + Sieben auf 2 mm

- + Zerstörung der organischen Substanz, von Sesquioxiden und Karbonaten für die Bestimmung der Tongehalte
- + Homogenisierung durch Mahlen auf 0.2 mm für die C- und N-Bestimmung
- + Konditionierung der Proben bei definierter Luftfeuchte

## IV. Ergebnisse der Vergleichsmessungen



**Probenahme** im Herbst und Frühjahr mit jeweils mindestens 60 Einstichen je Bodenprobe (insgesamt 108 Proben)

**Herkunft der Bodenproben:** Dauerversuche, Biosphärenreservate und Langzeitbeobachtungsflächen in allen wichtigen Klimazonen Mittel- und Osteuropas mit natürlicher Vegetation (Wald und Steppe), Ackerbau und forstwirtschaftlicher Nutzung auf unterschiedlichen geologischen Ausgangsmaterialien

### ausgewählte Eigenschaften:

Wassergehalt bei pF 1.8: 9 - 54 Gew. %  
 Schluffgehalt: 9 - 84 %  
 Sandgehalt: 0 - 84 %  
 pHCaCl<sub>2</sub>-Werte: 3.5 - 7.6

## V. Statistische Auswertung

Parameter	Vergleich der Messwerte				Vergleich der Abweichungen zwischen zwei Probenahmen			
	Mittelwerte aller Proben		Spannweite der Ergebnisse		mittlere Standardabweichungen		Spannweite der Standardabweichungen	
	Thermogravimetrie	Standardmethoden	Thermogravimetrie	Standardmethoden	Thermogravimetrie	Standardmethoden	Thermogravimetrie	Standardmethoden
C-Gehalt (%)	2.29	2.30	0.3 - 6.3	0.3 - 6.3	0.167	0.167	0 - 0.65	0 - 1.13
N-Gehalt (%)	0.171	0.174	0.05 - 0.40	0.05 - 0.4	0.012	0.011	0 - 0.05	0 - 0.05
Tongehalt (%)	26.0	25.5	8 - 48	8 - 48	1.4	1.2	0.01 - 5.6	0 - 4.78
Karbonatgehalt (%)	0.11	0.11	0 - 4	0 - 4	0.02	-	0 - 0.15	-

## VI. Schlussfolgerungen

Für die Bestimmung des C-, N-, Karbonat- und Tongehaltes in Bodenproben ist eine Anwendung des thermogravimetrischen Verfahrens möglich. Die Analysengenauigkeit unterscheidet sich nicht signifikant von den aufwendigeren klassischen Verfahren. Sie ist in beiden Fällen besser als die Größe der Unterschiede zwischen wiederholten Probenahmen.

# Thermogravimetrische Kontrollkriterien der Qualitätsbestimmung der OBS

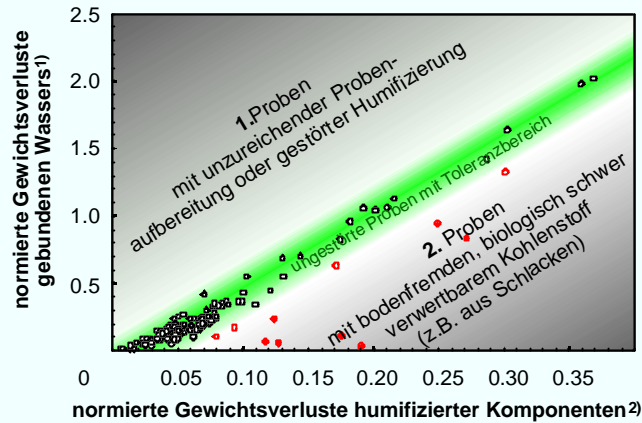
## I. Überprüfung funktionsrelevanter Eigenschaften thermisch stabiler bzw. humifizierter Komponenten der organischen Bodensubstanz (OBS)

### a) Grundlagen

Humusstoffe verfügen unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung über eine Hydrathülle. Die in den Hydrathüllen enthaltene Menge gebundenen Wassers korreliert mit der Menge an Humusstoffen.

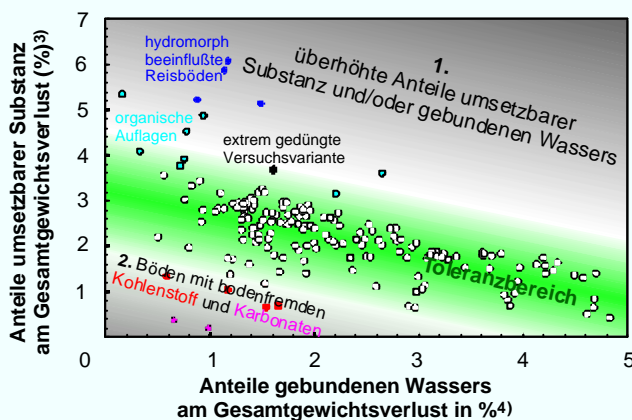
### b) Diagnostizierbare Abweichungen

1. Störungen der Thermoanalyse der OBS durch unzureichende Probenvorbereitung (Lufttrocknung) können zu überhöhten Gehalten an gebundenem Wasser führen.
2. Überproportionale Gewichtsverluste thermisch stabiler Komponenten weisen auf Beimengungen bodenfremder Verbindungen, die keine humusanaloge Hydrathülle besitzen (z.B. Kohlenstoff aus Schlacken und Holzkohlen).



- 1) Gewichtsverluste zwischen 130 °C und 140 °C in mg / g Einwaage je % C
- 2) Gewichtsverluste zwischen 540 °C und 550 °C in mg / g Einwaage je % C

## II. Bewertung von Humuswirkungen auf Umsatzprozesse



- 3) Gewichtsverluste zwischen 295 °C und 305 °C in % des Gewichtsverlustes zwischen 25 °C und 970 °C
- 4) Gewichtsverluste zwischen 95 °C und 105 °C in % des Gewichtsverlustes zwischen 25 °C und 970 °C

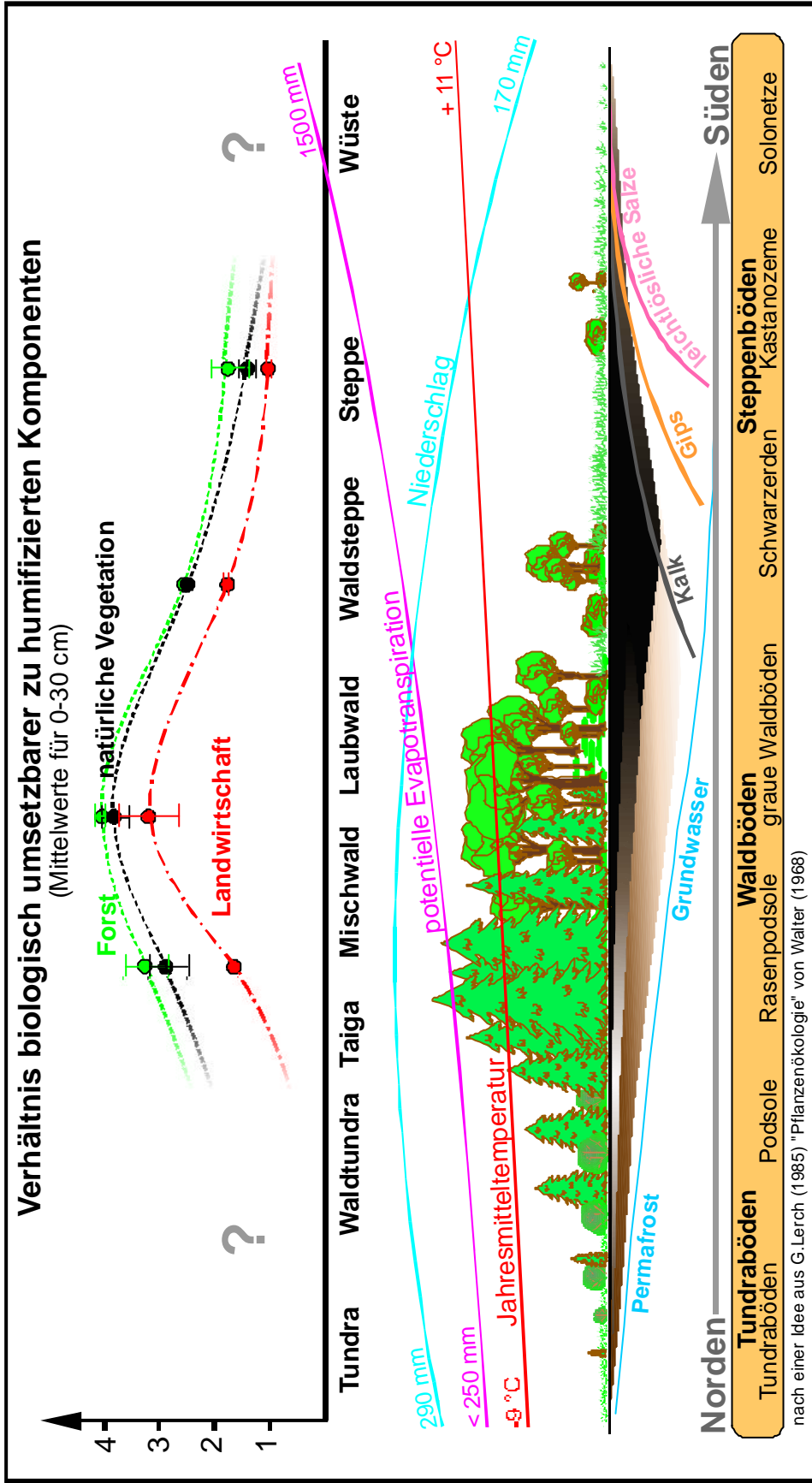
### a) Grundlagen

Die Variabilität der Bodenfeuchte (Häufigkeit und Amplitude von Feuchteänderungen) beeinflusst die Wirkungsmechanismen der Humusstoffe und modifiziert so die Abhängigkeit der Organismen von Temperatur, Feuchte und Nahrungsangebot. Dadurch prägt sich ein umgekehrtproportionaler Zusammenhang zwischen den anteilgebundenen Wassern und biologisch umsetzbaren Komponenten in der OBS aus.

### b) Diagnostizierbare Abweichungen

1. Bei massiver Störung von Umsatzprozessen (z.B. durch Xenobiotika oder anaerobe Bedingungen) steigt der Anteil umsetzbarer Komponenten. Gleiche Effekte können sich bei sehr hoher Zufuhr organischer Rückstände (Düngung) ergeben.
2. Karbonathaltige Proben, extreme Gehalte an bodenfremden Kohlenstoff sowie Störungen der Thermoanalyse führen zu reduzierten Anteilen beider Komponenten.

# Organische Bodensubstanz, Klima, Vegetation und Bodenbildung in der russischen Tiefebene<sup>1)</sup>



<sup>1)</sup> für Böden auf Löss und lößähnlichen Substraten ohne Grundwassereinfluß

# Ergebnisse der thermogravimetrischen Bodenanalyse (für grundwasserferne Mineralböden, vereinfacht)

