

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 864/94

(51) Int.Cl.⁶ : **G01N 33/00**
G01N 33/24

(22) Anmeldetag: 25. 4.1994

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1997

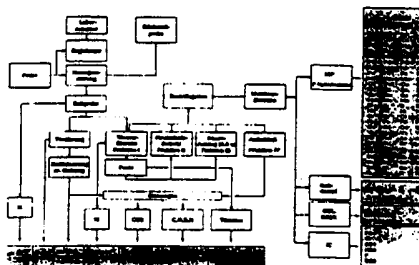
(45) Ausgabetag: 27. 4.1998

(73) Patentinhaber:

HUSZ GEDRG STEFAN DR.
A-1130 WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR ANALYSE EINER PROBE EINES BODENS, SEDIMENTS, KOMPOSTES OD. DGL.

(57) Bei einem Verfahren zur Analyse einer Probe eines Bodens, Sediments, Kompostes od.dgl. werden aus der Probe mindestens zwei, vorzugsweise vier Fraktionen hergestellt, u.zw. aus folgenden: Fraktion I als Extrakt mit Wasser, Fraktion II als Extrakt mit einem Neutralsalz, Fraktion III als Extrakt mit einer verdünnten Säure und Fraktion IV als Extrakt mit einer konzentrierten Säure, diese Fraktionen analysiert und aus den Ergebnissen der Analyse, gemeinsam mit weiteren Bodenkennwerten, der physikalische und/oder der physikochemische und/oder der chemische Zustand und die bodenbiologische Aktivität der Probe abgeschätzt.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Analyse einer Probe eines Bodens, Sediments, Kompostes od.dgl.

Solchen Materialien kommt im Hinblick auf landwirtschaftliche Erträge immer stärker wachsende Bedeutung zu, da mit steigender Bevölkerung eine höhere Nahrungsmittelproduktion erforderlich ist. Andererseits sind Böden und Sedimente durch in der Vergangenheit begangene Fehler bei der Düngung in schlechten Zustand geraten.

Untersuchungen, welche Einblick in die dynamischen Vorgänge im Boden erlauben oder wenigstens das dynamische Verhalten einzelner Stoffe aufzeigen, werden derzeit nur in wissenschaftlichen Arbeiten durchgeführt. Für alltägliche Untersuchungen werden solche Untersuchungen hingegen als zu kompliziert betrachtet und deshalb und auch wegen des finanziellen Aufwandes in der Praxis nicht durchgeführt. Deshalb hat sich insbesondere bei der Bodenanalyse zur Abschätzung des Düngerbedarfes in der Landwirtschaft eingebürgert, möglichst einfach zu ermittelnde, im Labor gut reproduzierbare Werte zu schaffen, welche zwar eine statistische Beziehung zu Bodenkennwerten im Rahmen einer großen Zahl Beobachtungen herzustellen erlauben, jedoch keine unmittelbare Massen- oder Wirkungsbeziehung zu den Werten in der Natur ergeben. Üblicherweise wird der sogenannte maximale wirtschaftliche Ertrag als Funktion des abnehmenden Ertragszuwachses und der steigenden Kosten im Feldversuch ermittelt. Mit dieser äußerst einfachen Methode können allerdings nur Werte ermittelt werden, die unter den jeweiligen, standortsgebundenen Bedingungen Gültigkeit haben. Demzufolge können die Ergebnisse nicht ohne weiteres auf andere Standorte übertragen werden. Da bei solchen Versuchen nur der Zusammenhang zwischen Düngung und Ertrag empirisch ermittelt wird, müssen die ursächlichen Wirkungsmechanismen unbekannt bleiben.

Außerdem werden durch den Eingriff der Düngung in das System mehrere Systemelemente systemindividuell verändert. Dies bedeutet, daß bei einer neuerlichen Düngung vorerst die Veränderungen festgestellt werden müßten, was aber in der Praxis nicht erfolgt. Es ist ersichtlich, daß sich Veränderungen zum schlechten fortschreitend verschlechternd auswirken. In der Regel bleiben die Veränderungen aber unerkannt und führen somit zu nachhaltigen und irreversiblen Systemschäden.

Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines Analyseverfahrens der oben genannten Art, mit dem die Kenngrößen und Eigenschaften dieser Materialien direkt und exakt erfaßbar sind, sodaß die nötigen Konsequenzen zur Bodenverbesserung und/oder Düngung aus dem kausalen Zusammenhang der Dateninformation abgeleitet werden können und Feldversuche zur Eichung der Analysenergebnisse und deren Interpretation im Gegensatz zum Stand der Technik nicht mehr nötig sind.

Die Erfindung basiert auf folgendem kausaltheoretischen Grundsatz der Einteilung der im Boden vorhanden Vielfalt:

1. die stofflichen Grundlagen (Massen)
2. die Art ihres Vorkommens: Löslichkeit, Verwitterbarkeit, Dissoziationsgrad, Diffusions- bzw. Adsorptionszustand, reaktionsaktive Oberflächen
3. Interaktionen: Dynamisches Gleichgewicht der Reaktionen, Verknüpfung der Umsatzprozesse, Verhältnis der Stoffe und Ionenmengen zueinander, Wirkungsgefüge

Dabei sollen möglichst viele systembildende Kenngrößen (Systemelemente) quantifiziert werden. Die Systemqualität ergibt sich als Funktion der Systemelemente sowie deren Verknüpfungsprozesse.

Dieses Ziel wird mit einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch erreicht, daß erfindungsgemäß aus der Probe mindestens zwei, vorzugsweise vier Fraktionen hergestellt werden, u.zw. aus folgenden: Fraktion I als Extrakt mit Wasser, Fraktion II als Extrakt mit einer Neutralsalzlösung, Fraktion III als Extrakt mit einer verdünnten Säure und Fraktion IV als Extrakt mit einer konzentrierten Säure, einem Gemisch aus konzentrierten Säuren oder aus einem basischen Aufschluß, daß diese Fraktionen aus der jeweiligen Problemstellung resultierend analysiert werden und daß aus den Ergebnissen der Analyse der Gesamtzustand und die bodenbiologische Aktivität der Probe abgeschätzt und zum Erfassen gegebenenfalls erforderlicher Maßnahmen interpretiert werden.

In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung wird die Fraktion I durch Zugabe von Wasser zur Probe, bis diese gerade die Fließgrenze überschreitet, und anschließendes Zentrifugieren bei etwa 24 500 m/s² während etwa 15 Minuten von der Festphase der Probe abgetrennt und bei einem Druck von etwa 4,5 bar mit einer Maschenweite von etwa 0,2 µm filtiert.

Ferner können die Fraktionen II und III aus derselben wasserversetzten Probe, insbesondere einem Bruchteil derselben, wie die zur Herstellung der Fraktion I verwendeten hergestellt werden.

Vorzugsweise wird als Neutralsalz Lithiumchlorid verwendet. Dabei ist zweckmäßig, wenn 0,4 bis 0,6 molares Lithiumchlorid verwendet wird.

Von Vorteil ist weiters, wenn als verdünnte Säure eine etwa 0,5 molare Salzsäure oder Schwefelsäure verwendet wird.

Zweckmäßigerweise kann als konzentrierte Säure Salpetersäure oder Schwefelsäure oder Schwefelsäure plus Wasserstoffperoxid oder Königswasser oder Salpetersäure plus Perchlorsäure oder Salpetersäure plus Fluorwasserstoff plus Perchlorsäure oder als basischer Aufschluß eine Sodaschmelze oder eine Natriumhydroxidschmelze verwendet werden.

5 Weiters kann die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Fraktion I bestimmt werden.

Ferner kann der pH-Wert der Fraktion I bestimmt werden.

Vorteilhaft ist weiters, wenn die Probe jeweils in Kaliumchlorid und in Calciumchlorid suspendiert wird und sodann der pH-Wert der beiden Suspensionen bestimmt wird. Dabei können im Falle, daß der pH-Wert der Kaliumchloridsuspension unter 7,0 liegt, die Fraktionen I und II titriert und die freien sowie die

10 austauschbaren Säuren ermittelt werden.

Ferner kann der Kalkgehalt der Probe bestimmt werden.

Auch kann der Kohlenstoffgehalt der Probe bestimmt werden.

Außerdem kann der Ammonium- und Nitrat-Stickstoffgehalt der Fraktionen I und II bestimmt werden.

Von Vorteil ist weiters, wenn in der Fraktion I die Anionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Molybdat, 15 Fluorid und Borat und vorzugsweise Silikat bestimmt werden und in der Fraktion II die gleichen Anionen mit Ausnahme von Chlorid bestimmt werden.

Ferner kann sowohl die potentielle und/oder die effektive Kationen-Austauschkapazität der Fraktion II rechnerisch ermittelt werden.

Dabei kann sowohl die potentielle als auch die effektive Kationen-Austauschkapazität bestimmt und 20 dem Quotienten aus effektiver und potentieller Kationen-Austauschkapazität ein Kennwert (Säuredegradationsgrad) zugeordnet werden.

Günstig ist auch, wenn die Flockungsfähigkeit der Probe aus der Kationenbelegung des Sorptionskomplexes ermittelt und aus der Differenz der äquivalenten Kationen der Fraktionen I und II, gegebenenfalls unter Beiziehung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Fraktion I abgeschätzt wird.

25 Vorteilhafterweise kann auch das Redoxpotential der Probe bestimmt werden.

Schließlich kann auch das Kohlenstoff:Stickstoff-Verhältnis der Probe bestimmt werden.

Vorgangsweise:

30 Damit die Zustände, Dynamik und Interaktionen zwischen Ionen sowie deren Bindungszustand möglichst genau erfaßt werden können, werden folgende Kenngrößen bestimmt:

Bodenschwere, d.h. Korngrößenzusammensetzung bzw. Tongehalt bzw. Bindigkeitszahl nach ARANY (= KH)

Reaktionsaktive innere Oberfläche, Austauschkapazität

35 Ladungsdichte bzw. Kationenverteilung auf negativ geladenen Kolloidoberflächen

Kolloidflockung bzw. Flockungsfähigkeit, Aggregatstabilität Reaktion bzw. Säure- bzw. Laugenkonzentration, pH-Wert, Abbaubare organische Substanz (Humus),

Kohlenstoffanteil

Stickstoffanteil, u.zw. Gesamtstickstoff

40 Organischer Stickstoff

Mineralischer Stickstoff (Nitrat- und Ammoniumform)

Kohlenstoff:Stickstoff-Verhältnis

Redox-Potential

Wassergelöste Ionen = Fraktion I

45 Adsorbierte (austauschbare) Ionen = Fraktion II

"Nachlieferbare" Ionen = Fraktion III

Gesamtgehalte = Fraktion IV

Diese Kenngrößen erlauben

50 a) die Abschätzung des physikalischen Bodenzustandes: Wasser- und Gashaushalt (Durchlüftung, Wasserspeicherung usw.) im wesentlichen aus Bodenschwere und Kolloidzustand.

b) die Bestimmung des physikochemischen Zustandes: Art der Sättigung der elektrostatischen Ladung der reaktionsaktiven Oberfläche, daraus resultierender Kolloideigenschaften, Aggregatstabilität und Interaktion zu bodenphysikalischen Eigenschaften.

55 c) die Feststellung des bodenchemischen Zustandes durch Bestimmung der relevanten Erdalkalien und Alkalien (Ca, Mg, K, Na) und der wichtigsten Spurennährstoffe (Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Mo, B) und Problemmetalle (Al, Ni, Pb, Cr, Cd, V, Hg).

Fraktion I Extrakt: Wasser

Fraktion II Extrakt: Neutralsalz

Fraktion III Extrakt: verdünnte Säure

Fraktion IV Extrakt: konzentrierte Säure (z.B. Königswasser) oder Gesamtaufschluß (basischer Aufschluß)

5 Daraus ergibt sich die systemrelevante Zusammensetzung der Bodenlösung (des Bodenwassers) und die Beziehung zu den austauschbaren und nachlieferbaren Nährstoffen.

d) die Abschätzung der bodenbiologischen Aktivität. Das Bodenleben wird von den unter a) bis c) genannten Bedingungen beeinflusst, sodaß sie in Richtung Gunst oder Ungunst des Bodenlebens interpretiert und beeinflusst werden können. Insbesondere tragen auch die organischen Substanzen, das C:N-Verhältnis und die Stickstoffformen zur Abschätzung der bodenbiologischen Aktivität bei.

10 Die solcherart ermittelte Informationsmatrix gestattet nicht nur Aussagen über das System, seine Zustände und Puffereigenschaften (z.B. Elastizität gegenüber Belastungen), sondern auch über seine Funktionen in der Landschaft, z.B. als Träger von Pflanzen, genetisches Reservepotential für Bodenmikroorganismen und Bodentiere, als Speicher, Regulator und Filterkörper für Wasser, als Erosionsschutz u.dgl.

Die Informationsmatrix ermöglicht weiters die Beurteilung des aktuellen Entwicklungszustandes des 15 Bodens und seine Belastbarkeit durch Nutzung und Stoffeintrag. Somit können auch Fragen über die Aufnahmekapazität für Fremdstoffe bzw. Recyclingprobleme geklärt werden.

Die Informationsmatrix bietet also eine Grundlage zur Erhaltung und Verbesserung des Systems "Boden" und macht die zu erwartenden Bodenveränderung abschätzbar und vorhersehbar. Das vorerwähnte Untersuchungsverfahren ist besonders für das Konzept einer modernen Kreislaufwirtschaft und ökologisch adäquaten Bodennutzung, wie biologisch dynamische oder organisch biologische Wirtschaftsweise 20 geeignet.

Beispiel I:

25 Anhand der Fig. 1 und 2 wird nun ein Verfahren zur Untersuchung einer Bodenprobe beschrieben. Fig. 1 zeigt eine hiezu verwendete Laboreinrichtung und ihre Organisation; Fig. 2 zeigt ein Flußdiagramm zum Erhalt der erwünschten Informationen.

Die zu untersuchende Probe wird zunächst gut durchmischt, worauf die unter Beispiel I genannten Fraktionen I bis IV hergestellt werden.

30 Die Praxis hat ergeben, daß zur Durchführung der Untersuchungen etwa 400 g der Probe zweckmäßig sind. Enthält die Probe Grobanteile, so werden diese mittels eines 10 mm-Siebes abgetrennt und gewogen. Es werden also 400 g der Probe in einen Behälter eingewogen und deionisiertes, Wasser unter Rühren solange zugefügt, bis die Fließgrenze gerade überschritten wird (Beginn der Tropfenbildung. Der entstandene Brei wird im folgenden KH-Brei genannt). Dabei ist zu beachten, daß der Brei durch "Nachquellen" 35 weiteres Wasser benötigen kann. Zweckmäßigerweise wird etwa 2 Stunden gewartet und nach dieser Zeit die Konsistenz des Breies geprüft.

Zur Herstellung der Fraktion I werden 100 g der Originalprobe parallel dazu in einem Trockenschrank bei 105°C mindestens bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend gewogen. Aus dem Gewichtsverlust wird der Wassergehalt errechnet.

40 Zur Herstellung der Fraktionen II und III werden aus dem Brei jeweils 40 g in zwei Gefäße eingewogen. Die eine dieser beiden Proben (Probe A) wird mit einer Lösung von 0,5 molarem LiCl, die andere (Probe B) mit 0,5 molarem HCl versetzt und 3 Stunden geschüttelt (Drehzahl 1 Umdrehung/s).

Ein Teil des KH-Breies wird bei 2500 g ($g = 9,806 \text{ m/s}^2$) mindestens 15 Minuten zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und unter einem Druck von 4,5 bar durch eine 0,2 µm-Membran 45 filtriert. Das Filtrat ist fertig zur Analyse.

Die Proben A und B werden ebenfalls wie vorstehend zentrifugiert und filtriert und ergeben die Fraktion II bzw. die Fraktion III.

Bei tonreichen (kolloidreichen) Proben sollte bei Verwendung von LiCl als Extraktionsmittel die Extraktion zweimal durchgeführt werden, wobei die Probe zuerst mit 200 ml 0,5 molarer LiCl-Lösung versetzt, 3 50 Stunden geschüttelt und abdekantiert wird und der Zentrifugenrückstand neuerlich mit 200 ml LiCl-Lösung versetzt, aufgerührt und 3 Stunden geschüttelt und abdekantiert wird. Die beiden Dekantate werden zur Fraktion II vereinigt, die gefiltert wird.

Je nach Fragestellung können zur Herstellung der Fraktion IV folgende Extrakte mit konzentrierten Säuren ("Aufschlüsse") hergestellt werden:

55 HNO_3 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (z.B. Königswasser 1 + 3), $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (3 + 1), $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$ (2 + 5 + 5). Die angegebenen Anteile sind Volumsanteile.

Es ist auch möglich, Aufschlüsse mit verdünnter Soda- oder NaOH-Schmelze herzustellen. Als Aufschlußverfahren werden herkömmliche Verfahren, wie druckloses Kochen, Druckaufschluß in der Teflon-

AT 403 628 B

bombe oder Mikrowellenheizung angewendet. Empfehlenswert ist der Königswasserauszug. Dieser Auszug wird zentrifugiert und vorzugsweise über ein Faltenfilter filtriert und gegebenenfalls in verschiedenen Verdünnungsstufen der Analyse zugeführt.

Zur Analyse werden folgende Geräte benutzt:

- 5 1) Ein induktiv gekoppeltes Plasma-Emissions-Spektrometer (ICP), simultan messend mit Scanning Option (Flying Channel) zum Messen in nicht fix eingebauten Wellenbereichen sowie mit der Option zur Messung mit Hydridtechnik.

In der Folge ist angegeben, wie die Fraktionen (Fr.I bis Fr.IV) untersucht werden.

- 10 1) Elemente, die mittels eines Atomabsorptionsgerätes oder induktiv gekoppelten Plasma-Emissions-spektrometers gemessen werden.

Tabelle I

	H ₂ O (Fr.I)	LiCl (Fr.II)	HCl (Fr.III)	KW (Fr.IV) *)
15 (Ba)	*	*	*	*
Ca	*	*	*	*
Mg	*	*	*	*
K	*	*	*	*
20 Na	*	*	*	*
Al	*	*	*	*
Fe	*	*	*	*
Mn	*	*	*	*
Cu	*	*	*	*
25 Zn	*	*	*	*
Co	*	*	*	*
Mo	*	*	*	*
B	*	*	*	*
As	*	*	*	*
30 Ni	*	*	*	*
Cr	*	*	*	*
Pb	*	*	*	*
Cd	*	*	*	*
V	*	*	*	*
35 Tl	*	*	*	*
P	*	*	*	*
Si	*	*	*	*
Se	*	*	*	*
40 Sn	*	*	*	*
Sb	*	*	*	*
2) Quecksilber mittels Atom-Absorption (Kaldampftechnik)				
Hg	*	*	*	*

45 *) KW = Königswasser

3) Sonstige Messungen

a) Elektrische Leitfähigkeit

Messung der Fraktion I

50 b) Reaktions- bzw. Säurebestimmung

pH-Messungen auf $\pm 0,01$ genau.

b₁) Aus der frischen Probe wird eine Suspension im Verhältnis

1 Gew.Teil Probe und 2,5 Gew.Teile KCl (0,5 molar) und

1 Gew.Teil Probe und 2,5 Gew.Teile CaCl₂ (0,01 molar)

55 in Epruvetten hergestellt, kräftig geschüttelt, verschlossen und nach etwa 24 Stunden elektrometrisch gemessen. Die erhaltenen Werte werden pH-KCl bzw. pH-CaCl₂ genannt.

b₂) Eine Subprobe der Fraktion I wird hinsichtlich des pH-H₂O-Wertes gemessen.

b₃) Falls der pH-KCl-Wert unter 7,0 liegt, werden Wasser und LiCl-Extrakt titriert, um die "freien" Säuren (Fraktion I) und die austauschbaren Säuren (Fraktion II) zu ermitteln.

b₄) "Potentielle" Säure

Bei sauren Proben wird eine Probensuspension aus dem KH-Brei mit verdünnter Lauge bis zu einem vorbestimmten pH-Wert titriert. Vorzugsweise erfolgt dies schrittweise, sodaß die Beziehung zwischen Laugenverbrauch und pH-Anstieg ersichtlich wird. Die durch die steigende OH⁻-Ionenkonzentration abdissoziierten H⁺-Ionen aus den mineralischen Strukturen (Tonmineralen) und aus schwer dissoziierbaren schwachen organischen Säuren machen nun negative Ladungen frei, die die aktuelle bzw. effektive Kationen-Adsorptionskapazität erhöhen. Die so ermittelte Säure kann als "Gesamtsäure" in mval/100g TS aufgefaßt werden (TS = Trockensubstanz).

Die potentielle Säure in mval/100g TS ergibt sich aus Gesamtsäure minus freier Säure (Fraktion I) minus austauschbarer Säure (Fraktion II). (mval = mMol Ladung).

c) Kalkgehalt

Aus der homogenisierten Trockenprobe wird je nach Größenordnung des Kalkgehaltes 0,5 bis 5,0 g eingewogen und mittels der Scheibler-Apparatur der Prozentanteil des Kalkes bestimmt.

d) Humusgehalt

Aus einer Menge von 0,05 bis 2,0 g homogenisierter Trockenprobe wird der Kohlenstoffgehalt bzw. "Humusgehalt" in Prozent bestimmt. Dieser Gehalt an organischer Substanz kann auch durch trockene Verbrennung bzw. Veraschung bei 450°C ermittelt werden. Ebenso kann der Gesamtkohlenstoffgehalt mit CNS-Analysatoren (Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel) bestimmt werden.

e) Ammonium-Stickstoffgehalt

Der Gehalt an Ammonium-Stickstoff wird aus den Extrakten I und II mittels der Indophenolblaumethode ermittelt. Als Reagentien werden

e₁) Ethylendiamintetraessigsäure-Lösung 0,1 mol/l (EDTA)

e₂) Aceton p.a.

e₃) Phenolatlösung: 125 g Phenol und 52 g NaOH/l

e₄) Natriumhypochloritlösung: 154 ml konz. NaOCl-Lösung/l

verwendet, wobei die Lösungen e₃) und e₄) unmittelbar vorher frisch zubereitet werden müssen.

Zur Durchführung werden in einer Epruvette 3 ml Probelösung nacheinander mit 0,2 ml EDTA, 0,06 ml Aceton, 1,0 ml Phenolatlösung und 0,5 ml Natriumhypochloritlösung versetzt und anschließend kurz aufgeschüttelt. Nach einer Reaktionszeit von etwa 45 Minuten wird im Photometer bei 630 nm gegen Blindwert und Standards gemessen, die ebenso wie die Proben behandelt worden sind.

f) NO₃-Stickstoffgehalt

Der NO₃-Stickstoffgehalt wird in Extrakt I und gegebenenfalls auch in Extrakt II ermittelt. Dies kann beim Extrakt I mit Hilfe einer NO₃-sensitiven Elektrode erfolgen, wenn die Störelemente genügend niedrig liegen. Im anderen Fall wird das NO₃-Ion mittels Ionenchromatographie gleichzeitig mit PO₄, Cl⁻ und SO₄ gemessen.

Zur Anionenbestimmung mittels der Ionenchromatographie wird ein Ionenchromatograph mit chemischer Suppression und Leitfähigkeitsdetektion und eine anionenselektive Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographiesäule verwendet. Untersucht wird eine NaHCO₃/Na₂CO₃-Lösung, die je nach Aufgabenstellung und in Abhängigkeit von der in der jeweiligen Matrix erforderlichen Trennleistung variabel ist. Gemessen werden: Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ und vorzugsweise auch Br⁻, NO₂⁻, F⁻ sowie SO₃⁻. Bewährt haben sich auch kolorimetrische Methoden, z.B. NO₃⁻ mit p-Kresol.

Diese Untersuchung kommt vor allem für Proben mit extrem komplexer Matrix in Frage, wie Gemüseproben:

Zur Durchführung werden 2,5 ml Probelösung in einem 100 ml-Erlenmeyerkolben mit 0,2 ml p-Kresol und 5,0 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und hierauf im kalten Wasserbad geschwenkt, bis keine (weißen) Dämpfe mehr entweichen. Nach einigen Minuten Stehzeit (die für jede Probe gleich lang sein muß) wird die Lösung auf etwa 50 ml verdünnt. Der Farbstoff (o-Nitro-p-Kresol) wird durch Wasserdampfdestillation aus der Reaktionslösung abgetrennt. Als Vorlage dient ein 50 ml-Meßkolben mit 1 ml 10%iger NaOH. Nach dem Auffüllen auf 50 ml werden die Lösungen bei 434 nm gegen Blindwert und Standards photometriert.

g) Raumgewicht

g₁) Feuchtraumgewicht

Die Probe soll für genaues Arbeiten mit einem Stechzylinder entnommen werden. Dieser wird gewogen (= FRG.BR) und anschließend bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und neuerlich gewogen (= TRG.BR). Aus der Differenz ergibt sich die Wassermenge, welche das Porenvolumen enthalten hat (= WG). Der entleerte, gewaschene und getrocknete Stechzylinder

wird gewogen (= TARA), sein Inhalt in $\text{cm}^3 = V$.

Das Frisch- und Trockenraumgewicht der Probe errechnet sich wie folgt:

$$\text{FRG.BR} - \text{TRG.BR} = \text{WG}$$

$$(\text{FRG.BR} - \text{TARA}) : V = \text{FRG. (Frischraumgewicht)}$$

$$(\text{TRG.BR} - \text{TARA}) : V = \text{TRG. (Trockenraumgewicht)}$$

4) ABGELEITETE WERTE

a) Die Kationen-Austauschkapazität (= T-Wert)

Sie wird in der Literatur üblicherweise als potentielle oder effektive Kationenaustauschkapazität KAK_{pot} bzw. KAK_{eff} , in dieser Beschreibung mit T_p bzw. T_a bezeichnet. Da sie als Summe aller positiven Ladungen der oberflächenaktiven Bestandteile einer Bodenprobe definiert ist und im Rahmen der Erfindung alle wesentlichen adsorbierten Ladungsträger (Kationen) erfaßt werden, läßt sich aus der Summe dieser austauschbaren Kationen die Kationen-Austauschkapazität berechnen.

Da ferner der Kationenaustausch im Rahmen der Erfindung mittels eines Neutralsalzes vorgenommen wird, bleibt die Reaktion der Probe (pH-Wert) während des Extraktionsvorganges unverändert. Dies ist deshalb von Bedeutung, weil es sogenannte variable Ladungen gibt, die pH-abhängig sind. Bei hohen pH-Werten (d.h. relativ niedrigen H^+ bzw. hohen OH^- -Konzentrationen) werden negative Ladungen frei, die umgekehrt bei niedrigem pH-Wert (d.h. hoher H^+ -Konzentration bzw. niedriger OH^- -Konzentration) von den H^+ -Ionen in schwer dissozierbarer Form abgesättigt, d.h. neutralisiert werden und daher aus den Reaktionsgleichgewichten ausscheiden.

Der potentielle T-Wert T_p bzw. die potentielle Austauschkapazität KAK_{pot} ist also die Summe aus austauschbaren Kationen + austauschbarer Säure + potentieller Säure.

Der aktuelle T-Wert T_a bzw. die effektive Austauschkapazität entspricht der Summe aus austauschbaren Kationen und austauschbarer Säure oder der Differenz aus

potentieller Austauschkapazität und potentieller Säure.

Die austauschbaren Werte sind die im Neutralsalzextrakt ermittelten minus derjenigen des Wasserextraktes.

Alle Werte sind als Ionenäquivalente pro g, pro 100 g oder pro kg trockene Probe darzustellen.

b) "Säuredegradationsgrad" = "Versauerungsgrad"

Der "Säuredegradationsgrad" bzw. "Versauerungsgrad" Q_t läßt sich als Quotient aus effektiver und potentieller Austauschkapazität darstellen:

$$(T_a/T_p) \cdot 100 = G_t [\%]$$

Beispiel II:

Probe aus einem Gebiet der Grünlandnutzung, kalkhaltiger Boden. A-Horizont eines alpinen Bodens mit sehr hohem Anteil an organischen Substanzen.

Wie aus der folgenden Tabelle II hervorgeht, besteht auf Grund des Karbonatgehaltes, des Gesamt-Magnesiumgehaltes und des Gesamt-Calciumgehaltes das Ausgangsgestein aus Dolomit (Ca-Mg-Karbonat).

Der hohe Humusgehalt (AOS = 22,27%) bewirkt über seine funktionalen Gruppen eine hohe Kationen-Austauschkapazität (34,15 mval/100g Trockenmasse). Diese ist voll abgesättigt ($V = 100\%$), wobei diese Kationenbelegung des Sorptionskomplexes zu 61,15% aus Ca^{++} und zu 37% aus Mg^{++} besteht. Kalium hingegen ist mit 0,16% nur schwach vertreten.

Diese unausgewogene Kationenausstattung führt zu einer Kombination von Ionen in der Bodenlösung (Fraktion I), welche pflanzenphysiologisch ungünstig ist. Der Ca^{++} - und Mg^{++} -Überschuß manifestiert sich über die Desorptionsverhältnisse auch in der löslichen Form, was zu einer "Diskriminierung" von Kalium und den meisten Spurennährstoffen führen kann.

Der Hauptnährstoff Kalium sowie das viel zu geringe Angebot an Phosphat in löslicher und austauschbarer Form muß die Produktivität des Biosystems hemmen.

Der hohe Magnesiumanteil der Kolloidoberflächen bewirkt zudem eine Dispergierung der Kolloide und verhindert damit eine nachhaltige Kolloidflockung; dies wiederum erhöht die Verdichtungsgefahr wegen mangelnder Aggregatbildung bzw. Aggregatstabilität.

Mangelnde Durchlüftung und erhöhter Oberflächenabfluß in Hanglagen bei starkem Regen sind die Folgen.

Der Gesamt-Elektrolytgehalt der Bodenlösung ist gering; die spezifische elektrische Leitfähigkeit beträgt $276 \mu\text{S/cm}$.

Die Stickstoffversorgung ist mäßig bis gering, was vor allem aus dem CN-Verhältnis $\text{C/N} = 16$ hervorgeht. Zum Vergleich haben Dauerhumusformen ein CN-Verhältnis zwischen 9 und 11. Trotzdem ist

der Anteil an mineralischem und beweglichem Stickstoff höher als anzunehmen wäre. Allerdings liegt er vorwiegend als austauschbar gebundenes NH_4^+ -Ion vor, während Nitrat an der Grenze der Nachweisbarkeit liegt (kleiner als 0,11 mg/100g).

5 Dies ist ein weiterer Hinweis auf gehemmten Gasaustausch und damit einer verminderten Sauerstoffversorgung (niedriges Redox-Potential) als Folge von Verdichtungserscheinungen.

Eine Nitratabwanderung ins Grundwasser ist damit ausgeschlossen, da sie erstens unter den mikroökologischen Bedingungen offenbar kaum auftritt (keine Nitrifikation) und zweitens das System zur Stickstoffbindung neigt, d.h. das Bestreben hat, das Verhältnis C:N von 16 nach 10 zu verändern.

10 Der Boden ist als produktiver Pflanzenstandort als minderproduktiv einzustufen, kann aber durch Meliorationsmaßnahmen und Nährstoffausgleich verbessert werden.

Die mangelnde Kolloidflockung kann durch mechanische Bearbeitung und gleichzeitiges Einarbeiten großer Mengen Natursgips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), etwa 12 000 kg/ha, erreicht werden. Der Kalimangel und die Kalidiskriminierung (Antagonismus) zwischen (Ca + Mg) und K) können durch gleichzeitiges Einarbeiten von etwa 1 700 kg/ha K_2O als Kaliumsulfat weitestgehend behoben werden.

15 Zur Erzielung eines Grünlandertrages (Wiesenfutter) von 6 Tonnen pro Jahr und ha werden etwa 126 kg Stickstoff (N), etwa 54 kg Phosphor, berechnet als P_2O_5 und etwa 230 kg Kalium, berechnet als K_2O , benötigt.

Während Eisen und Mangan reichlich vorhanden sind, müssen Kupfer, Zink und Kobalt verabreicht werden. Bor liegt an der Grenze einer durchschnittlichen Versorgung.

20 Die Problemschwermetalle liegen in üblichen, unproblematischen Mengen und Verfügbarkeiten vor.

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle II

5	PROFILNUMMER : A2 PROBENAHME :				KULTURART : GRUENLAND TIEFE : 5 - 15 cm				
	MERKMAL	SYMBOL	DIMEN -SION		MERK MAL	I H2O	II Austb	III Nachl	IV Gesamt
10	Bindig. Schwere Leitfähigkeit	KH eL	mS/cm	211.70 0.276	mg/100g Ca				
	Kalkgehalt	CaCO3	%	27.00	Mg	8.80 5.14	426.23 156.58	11205.0 5554.3	14077.5 6100.0
	Wassergehalt	WGF	%	53.16	K	< 0.21	2.17	26.2	295.0
	Reaktion (w)	pH-H2O		7.99	Na	< 0.29	0.78	28.32	30.18
	Reaktion (a)	pH-KCl		7.49	NH4N	1.23	7.69		
15	Austauschkap. Basensättigung	T V	mval% % v.T	34.78 100.00	H Al	< 0.01 < 0.17	< 0.01 0.35	536.8	2052.3
	aktiver T-Ant.	Ta:Tp	% v.T		PO4	< 0.03	< 2.40	53.3	326.5
20	Ca- Anteil an T	Ca%T	% v.T	61.15	NO3N	< 0.11			
	Mg- Anteil an T	Mg%T	% v.T	37.02	SO4	1.7			
	K - Anteil an T	K%T	% v.T	0.16	Cl	0.95			
	Na- Anteil an T	Na%T	% v.T	0.10	HCO3	53.70			
	NH4- Anteil an T	NH4%T	% v.T	1.58	SiO3	0.21	1.94	< 0.1	
	H+ -Anteil an T	H%T	% v.T	<0.01	BO3	< 0.08	< 1.05	3.41	13.0
	Al- Anteil an T	Al%T	% v.T	0.11					
	pot. Säureanteil	Sp%T	% v.T		ppm				
25	Abb.org. Sustanz	AOS	%	22.27	Fe	< 0.07	4.34	3059	15073
	Ges. Kohlenstoff	Ct	%	12.95	Mn	< 0.01	5.89	761	835
	Ges. Stickstoff	Nt	%	0.809	Cu	0.01	< 0.31	5.42	12.5
	Org. Stickstoff	No	%	0.800	Zn	< 0.01	0.42	49.6	89.8
	Min. Stickstoff	Nm	mg%	8.9	Co	< 0.01	< 0.41	3.98	6.36
	H2O-lösl. Stkst.	Nl	mg%	1.2	Mo	< 0.19	< 0.70	< 1.80	2.66
30	Pfl. verf. Stkst.	Nv	mg%		B	< 0.08	< 1.05	6.3	24.0
	Nchliefb. Stkst.	Np	mg%		Sn				
					Se				
	CN- Verhältnis	C/N		16.0	Br				
	Humusqualität	HuQ			J				
	Biol. Aktivität	BioA			F				
35	Rel. H2O-Kapaz.	RWK	%Gew.		As	0.25	< 7.53	<19.75	<12.25
	H2O-Speich. Kap.	WSK	mm		Ni	< 0.21	< 1.30	6.57	22.05
	Prod. Grenze	PrGr	%vol.		Cr	< 0.05	< 0.71	< 1.13	30.7
	Durchl. Grenze	LGr	%vol.		Pb	< 0.61	< 6.05	32.09	43.33
					Cd	< 0.01	< 0.30	1.32	1.43
	Glühverlust	GV	%Gew.		Hg				
40	Verdicht. Gefahr	VG	0-5		Tl				
					V	< 0.05	< 0.60	39.92	83.90

mg% = mg/100g Trockenboden
 FT = 14
 Extrverh. I 1:2.12

KULTURART : GRUENLAND VORFRUCHT :			ERWARTETER ERTRAG : 6.0 ERTRAG D. VORFRUCHT :		FLÄCHE : 0.0 TIEFE : 15 CM			
Allg. ökolog. Angaben (Vegetationsperiode)			GE- RING	NORMAL	HOCH	SEHR HOCH	ÜB. SCH.	S/I DIFF.
5	MITTLERE TEMP. (°C)		pH (H2O)	8.0				
	POT. EVAPOTR. (mm/d)		pH (KCl)	7.5				
	ACT. EVAPOTR. (mm/d)		CaCO3 %	27.0				
	NIEDERSCHLÄGE (mm)		eL (mmS)	276.0				174.0
	1. Vegetationsmonat		T (me%)	34.8				
	2. Vegetationsmonat		Ca %T	61.2				16.8
10	3. Vegetationsmonat		Mg %T	37.0				25.0
	4. Vegetationsmonat		K %T	0.2				1.9
	5. Vegetationsmonat		Na %T	0.1				4.9
	6. Vegetationsmonat		H %T					
			Al %T	0.1				0.4
				- - - - -	kg/ha	- - - - -	- - - - -	
15	BODENSCHWERE (KH) VERDICHTUNGSGEFAHR VERSALZUNGSGEFAHR STRUKTURSTABILITÄT ABSCHLÄMMBARES (%)	211.7	Ca	3661.5				
			Mg	1376.6				+1358.6
			K	18.8				-191.1
			Na	7.9				-7.1
			NO3-N	0.1				-136.4
			NH4-N	83.7				+10.2
20	HUMUS (%)	22.3	PO4	16.6				-71.7
	HUMUSQUALITÄT (HUQ)		SO4	28.0				+22.6
	CN - VERHÄLTNIS	16.0	Cl	15.7				+12.7
	BIOL. AKTIVITÄT		N	83.8				-126.2
			P2O5	12.4				-53.6
			K2O	22.6				-230.2
25	JMPOST GRÜNDECKE MÜLLKOMPOST KLÄRSCHLÄMM MÜLLKLÄRSCHL. -KOMP.		Fe	3.59				+1.79
			Mn	4.86				+3.96
			Cu	0.13				-0.17
			Zn	0.35				-0.25
			Co	0.01				-0.05
			Mo	0.19				+0.17
30	BODEN - VERBESSERUNG	EMPFEHL. (kg/ha)	Si	7.00				+6.97
			B	0.06				+0.01
			Al	2.91				
			Cd	0.01				
			Cr	0.16				
			Ni	0.04				
35	KALK (CaCO3) GIPS (CaSO4 * 2 H2O) MAGNESIUM (MgO) KALIUM (K2O)	12513.0 1730.0	As	0.41				
			Pb	0.28				
			Hg	n.a.				
40	EINARBEITUNG (cm)							
	ZU BEWÄSS. BEI (%WG) WASSERGABE (mm) LUFTMANGEL BEI (%)							

45 Beispiel III:

Ackerfläche unter Weizen. Ackerboden mittlerer Bindigkeit (KH = 71,70, sandiger Lehm).

Der Boden weist einen hohen Kalkgehalt und neutrale bis schwach alkalische Reaktion auf (der pH-Wert beträgt in wässriger Suspension 8,4 und in KCl 7,52). Folgerichtig weist die Analyse der in der nachstehenden Tabelle III angegebenen Werte eine 100%-ige Basensättigung auf. Die Summe der leicht austauschbaren Kationen beträgt 12,78 mval/100g Trockensubstanz, wobei die Kationenverteilung am Sorptionskomplex ungünstig verteilt ist. Der Kaliumanteil ist allerdings sehr hoch, der Magnesiumanteil zu hoch. Dies wirkt sich pflanzenphysiologisch aber nicht als Magnesiumüberschuß aus, da zugleich eine relativ hohe Ca⁺⁺-Ionenkonzentration in der Bodenlösung vorliegt, welche die Magnesiumaufnahme in die Pflanzen verhindert.

55 Auf die Kolloidflockung und damit auf die Aggregat- und Strukturstabilität hat der hohe Anteil des Magnesiums am Sorptionskomplex aber einen negativen Einfluß.

Die Phosphatversorgung ist schlecht, da die gesamte Phosphorausstattung (Gesamtposphor und nachlieferbarer Phosphor) niedrig ist. Vor allem aber sind die Phosphationen in dem calciumreichen,

alkalischen Milieu schlecht löslich und daher für die Pflanzen schlecht verfügbar. Die Anionen werden in der Bodenlösung von den Bikarbonationen dominiert. Die Calcium- und Phosphatbeweglichkeit ist somit auch stark von der mikrobiologischen Tätigkeit abhängig, weil über den von dieser abhängigen CO_2 -Produktion das $\text{CO}_3\text{-HCO}_3$ -Gleichgewicht kontrolliert wird.

- 5 Der freie bzw. lösliche Stickstoff ist nicht ausreichend vorhanden, jedoch liegt ein gut ausgeglichenes Verhältnis zwischen Bindungs- und Freisetzungseignung vor ($\text{C:N} = 10$), was auf eine ausgewogene und stabile Humusqualität hinweist.

 An Spurennährstoffen sind Eisen, Mangan und Zink nicht ausreichend verfügbar, was teilweise auch auf die Kalkdynamik und den $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ -Wert zurückzuführen ist.

- 10 Die Problemmetalle (As, Ni, Cr, Pb, Cd, Hg) sind in ihren Gesamtanteilen niedrig. Ihre Verfügbarkeit für die Pflanzen liegt an der Grenze der analytischen Nachweisbarkeit.

 Damit der für einen günstigen Pflanzenertrag nötige Stickstoff nicht der organischen Substanz entzogen wird, ist eine Stickstoffzufuhr zum wachsenden Bestand von mindestens 160 bis 180 kg/ha empfehlenswert. Phosphate werden in der Größenordnung von 80 bis 90 kg/ha P_2O_5 benötigt.

- 15 An Spurennährstoffen sind Eisen, Mangan und Zink in Form von metallorganischen Verbindungen und Gesteinsmehlen empfehlenswert.

 Um das Verhältnis des austauschbaren Mangan zu Calcium am Sorptionskomplex zugunsten des flockenden Calciums zu verschieben, empfiehlt sich die einmalige Einarbeitung von etwa 2 800 kg/ha Natursgips bis in 20 cm Tiefe.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle III

5	PROFILNUMMER : A2 PROBENAHME :				KULTURART : GRUENLAND TIEFE : 5 - 15 cm				
	MERKMAL	SYMBOL	DIMEN- SION		MERK MAL	I H2O	II Austb	III Nachl	IV Gesamt
10	Bindig. Schwere Leitfähigkeit Kalkgehalt Wassergehalt Reaktion (w) Reaktion (a)	KH eL CaCO3 WGF pH-H2O pH-KCl	mS/cm % % % %	211.70 0.276 27.00 53.16 7.99 7.49	mg/100g Ca Mg K Na NH4N H Al	 8.80 5.14 < 0.21 < 0.29 1.23 < 0.01 < 0.17	 426.23 156.58 2.17 0.78 7.69 < 0.01 0.35	 11205.0 5554.3 26.2 28.32 536.8	 14077.5 6100.0 295.0 30.18 2052.3
15	Austauschkap. Basensättigung aktiver T-Ant.	T V Ta:Tp	mval% % v.T % v.T	34.78 100.00	PO4 NO3N SO4 Cl HCO3 SiO3 BO3	< 0.03 < 0.11 1.7 0.95 53.70 0.21 < 0.08	< 2.40 1.94 < 1.05	 0.1 3.41	 13.0
20	Ca- Anteil an T Mg- Anteil an T K - Anteil an T Na- Anteil an T NH4-Anteil an T H+ -Anteil an T Al- Anteil an T pot. Säureanteil	Ca%T Mg%T K%T Na%T NH4%T H%T Al%T Sp%T	% v.T % v.T % v.T % v.T % v.T % v.T % v.T % v.T	61.15 37.02 0.16 0.10 1.58 <0.01 0.11	ppm Fe Mn Cu Zn Co Mo B Sn Se Br J F As Ni Cr Pb Cd Hg Tl V	< 0.07 < 0.01 0.01 < 0.01 < 0.01 < 0.19 < 0.08 			

mg% = mg/100g Trockenboden
 FT = 14
 Extrverh. I 1:2.12

KULTURART : Weizen		ERWARTETER ERTRAG : 6.0		FLAECHE : 0.0				
VORFRUCHT :		ERTRAG d. VORFRUCHT :		TIEFE : 20 CM				
5	Allg. oekol. Angaben (Vegetationsperiode)		GE- RING	NORMAL	HOCH	SEHR HOCH	UEB. SCH.	S/I- DIFF.
10	MITTLERE TEMP. (C)	pH(H ₂ O)	8.4					
	POT. EVAPOTR. (mm/d)	pH(KCl)	7.5					
	ACT. EVAPOTR. (mm/d)	CaCO ₃ %	22.0					
	NIEDERSCHLAEGE (mm)	eL(mmS)	161.0					- 289.0
	1.Vegetationsmonat	T(me $\frac{t}{h}$)	12.6					
	2.Vegetationsmonat	Ca %T	67.4					- 13.6
	3.Vegetationsmonat	Mg %T	27.6					+ 15.8
15	4.Vegetationsmonat	K %T	4.3					+ 2.0
	5.Vegetationsmonat	Na %T	0.4					- 4.6
	6.Vegetationsmonat	H %T	-					
		Al %T	-					
	BODENSCHWERE (KH)	71.7						
	VERDICHTUNGSGEFAHR							
	VERSALZUNGSGEFAHR							
	STRUKTURSTABILITAET							
	ABSCHLAEMMBARES (%)							
20	BIOLOGISCHE AKTIVITAET u. HUMUSWIRTSCHAFT	Ca	2363.6					+ 594.6
		Mg	612.6					+ 213.6
		K	315.7					+ 12.6
		Na	36.4					- 152.6
		NO ₃ -N	15.4					- 19.2
25	HUMUS (%)	NH ₄ -N	7.6					+ 46.0
	HUMUSQUALITAET (HUQ)	PO ₄	118.0					+ 45.2
	CN - VERHAELTNIS	SO ₄	57.2					
	BIOL. AKTIVITAET	Cl	-					
	KOMPOST	N	23.2					- 156.8
	GRUENDECKE	P ₂ O ₅	0.0					- 38.0
	MUELLKOMPOST	K ₂ O	380.3					+ 257.3
30	KLAERSCHLamm	Fe	0.38					- 1.36
	MUELLKLAERSCHL. -KOMP.	Mn	0.02					- 0.58
		Cu	1.01					+ 0.92
		Zn	0.03					- 0.50
		Co	0.03					+ 0.02
35		Mo	0.36					+ 0.15
		Si	35.31					+ 5.31
		B	1.34					+ 1.10
	BODEN - VERBESSERUNG	Al	0.19					
	EMPFEHL. (kg/ha)	Cd	0.02					
		Cr	0.02					
		Ni	0.02					
		As	0.04					
40		Pb	0.04					
		Hg	n.a.					
	KALK (CaCO ₃)							
	GIPS (CaSO ₄ * 2H ₂ O)							
35	MAGNESIUM (MgO)							
	KALIUM (K ₂ O)							
	EINARBEITUNG (cm)							
40	ZU BEWAESS.BEI (%WG)							
	WASSERGABE (mm)							
	LUFTMANGEL BEI (%)							

Patentansprüche

1. Verfahren zur Analyse einer Probe eines Bodens, Sediments, Kompostes od.dgl., **dadurch gekennzeichnet**, daß aus der Probe mindestens zwei, vorzugsweise vier Fraktionen hergestellt werden, u.zw. aus folgenden: Fraktion I als Extrakt mit Wasser, Fraktion II als Extrakt mit einer Neutralsalzlösung, Fraktion III als Extrakt mit einer verdünnten Säure und Fraktion IV als Extrakt mit einer konzentrierten Säure, einem Gemisch aus konzentrierten Säuren oder aus einem basischen Aufschluß, daß diese Fraktionen aus der jeweiligen Problemstellung resultierend analysiert werden und daß aus den Ergebnissen der Analyse der Gesamtzustand und die bodenbiologische Aktivität der Probe abgeschätzt und zum Erfassen gegebenenfalls erforderlicher Maßnahmen interpretiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fraktion I durch Zugabe von Wasser zur Probe, bis diese gerade die Fließgrenze überschreitet, und anschließendes Zentrifugieren bei etwa 24 500 m/s² während etwa 15 Minuten von der Festphase der Probe abgetrennt und bei einem Druck von etwa 4,5 bar mit einer Maschenweite von etwa 0,2 µm filtriert wird.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fraktionen II und III aus derselben wasserversetzten Probe, insbesondere einem Bruchteil derselben, wie die zur Herstellung der Fraktion I verwendeten hergestellt werden.
- 10 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Neutralsalz Lithiumchlorid verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß 0,4 bis 0,6 molares Lithiumchlorid verwendet wird.
- 15 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß als verdünnte Säure eine etwa 0,5 molare Salzsäure oder Schwefelsäure verwendet wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als konzentrierte Säure Salpetersäure oder Schwefelsäure oder Schwefelsäure plus Wasserstoffperoxid oder Königswasser oder Salpetersäure plus Perchlorsäure oder Salpetersäure plus Fluorwasserstoff plus Perchlorsäure oder als basischer Aufschluß eine Sodaschmelze oder eine Natriumhydroxidschmelze verwendet wird.
- 20 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Fraktion I bestimmt wird.
- 25 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert der Fraktion I bestimmt wird.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Probe jeweils in Kaliumchlorid und in Calciumchlorid suspendiert wird und sodann der pH-Wert der beiden Suspensionen bestimmt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Falle, daß der pH-Wert der Kaliumchloridsuspension unter 7,0 liegt, die Fraktionen I und II titriert und die freien sowie die austauschbaren Säuren ermittelt werden.
- 35 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kalkgehalt der Probe bestimmt wird.
- 40 13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kohlenstoffgehalt der Probe bestimmt wird.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ammonium- und Nitrat-Stickstoffgehalt der Fraktionen I und II bestimmt werden.
- 45 15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Fraktion I die Anionen Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Molybdat, Fluorid und Borat und vorzugsweise Silikat bestimmt werden und in der Fraktion II die gleichen Anionen mit Ausnahme von Chlorid bestimmt werden.
- 50 16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15 **dadurch gekennzeichnet**, daß die potentielle und/oder die effektive Kationen-Austauschkapazität der Fraktion II rechnerisch ermittelt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß sowohl die potentielle als auch die effektive Kationen-Austauschkapazität bestimmt und dem Quotienten aus effektiver und potentieller Kationen-Austauschkapazität ein Kennwert (Säuredegradationsgrad) zugeordnet wird.
- 55 18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flockungsfähigkeit der Probe aus der Kationenbelegung des Sorptionskomplexes ermittelt und aus der Differenz der äquiva-

AT 403 628 B

lenten Kationen der Fraktionen I und II, gegebenenfalls unter Beiziehung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Fraktion I, abgeschätzt wird.

- 5 19. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Redoxpotential der Probe bestimmt wird.
20. Verfahren nach den Ansprüchen 13 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kohlenstoff:Stickstoff-Verhältnis der Probe bestimmt wird.

10

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

