

Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br.	60	S. 103—137	3 Abb.	Freiburg, 1970
-----------------------------------	----	------------	--------	----------------

# Zur Anwendbarkeit einiger bodenkundlicher Untersuchungsmethoden in der paläopedologischen und quartärgeologischen Forschung unter besonderer Berücksichtigung der Untersuchung von Proben aus Lößaufschlüssen

von

**Friedhelm Hädrich, Freiburg i. Br.**

mit 3 Abbildungen und 6 Tabellen im Text

## Inhalt

Einführung . . . . .	105
1. Bemerkungen zur Bestimmung der Kornverteilung in Paläoböden und Sedimenten . . . . .	106
1.1 Prinzip der Methoden . . . . .	106
1.2 Einige methodische Teilprobleme . . . . .	107
1.21 Zur Probenentnahme im Gelände . . . . .	107
1.22 Zur Probenmenge . . . . .	107
1.23 Zur Probenvorbehandlung . . . . .	107
1.24 Zur Fraktionierung der Feinerde . . . . .	108
2. Zur Bestimmung an der Carbonatfraktion in Paläoböden und Sedi- menten — der „Kalkgehalt“ . . . . .	109
2.1 Die Formen der Carbonateinlagerung . . . . .	110
2.11 Das Primärcarbonat . . . . .	110
2.12 Das Sekundärcarbonat . . . . .	110
2.2 Zur chemisch-analytischen Bestimmung der Carbonatanteile . . . . .	111
2.21 Das Gesamtcarbonat . . . . .	111

2.211	Die gasvolumetrische Bestimmung im SCHEIBLER-Apparat . . . . .	111
2.212	Zur titrimetrischen Bestimmung des Gesamtcarbonats . . . . .	114
2.213	Zur konduktometrischen Bestimmung des Gesamtcarbonats . . . . .	114
2.214	Vergleich der Ergebnisse der gasvolumetrischen und der titrimetrischen Bestimmungsmethoden am Beispiel ausgewählter Proben aus Lößaufschlüssen von Bötzingen a. K. . . . .	116
2.22	Die Bestimmung von Calcit und Dolomit auf chemischem Wege . . . . .	118
3.	Zur Bestimmung des pH-Wertes . . . . .	119
4.	Zur Bestimmung der Austauschkapazität (T-Wert) . . . . .	121
4.1	Die Bestimmung des T-Wertes an der Feinerde . . . . .	121
4.2	Bestimmung an der Tonfraktion . . . . .	121
4.3	Methodische Bemerkungen . . . . .	122
5.	Die fraktionierte Eisenbestimmung . . . . .	122
5.1	Vorbemerkungen . . . . .	122
5.2	Methodische Bemerkungen . . . . .	123
5.21	Das oxalatlösliche Eisen ( $Fe_0$ ) . . . . .	123
5.22	Zur Bestimmung des pedogenen Eisens (Sekundäreisen, $Fe_d$ ) . . . . .	124
5.23	Zur Bestimmung des Gesamteisens ( $Fe_t$ ) . . . . .	124
5.231	Arbeitsvorschrift für die Alkalicarbonatschmelze . . . . .	125
5.3	Zur fraktionierten Eisenbestimmung an ausgewählten Proben aus Lößaufschlüssen von Bötzingen a. K. . . . .	126
6.	Zur Bestimmung der organischen Substanz in Paläoböden und Sedi- menten . . . . .	133
6.1	Vorbemerkungen . . . . .	133
6.2	Methoden . . . . .	133
6.21	Glühverlust . . . . .	133
6.22	Die „trockene Verbrennung“ mit anschließender konduktometrischer Bestimmung des C-Gehaltes . . . . .	134
6.23	Die „nasse Verbrennung“ mittels Chromschwefelsäure und anschließende colorimetrische Bestimmung des C-Gehaltes . . . . .	134
	Angeführte Schriften . . . . .	135

### Z u s a m m e n f a s s u n g :

In der vorliegenden Arbeit wird eine Auswahl bodenkundlicher Labormethoden vorgestellt und ihre Aussagefähigkeit für die Lösung paläopedologischer und quar-  
tärgeologischer Probleme diskutiert.

Anhand der Untersuchungsergebnisse von Proben aus Lößaufschlüssen von Bötzingen a. K. (Südbaden) werden vor allem die Methoden zur Bestimmung an der Carbonat- und Eisenfraktion von Paläoböden und verschiedenen Lössen einer Prüfung unterzogen.

Als besonders aussagefähig werden die Bestimmung der Kornverteilung, des Gesamtcarbonats (gasvolumetrisch) nach SCHEIBLER, die komplexometrische Auftrennung der Carbonate nach Calcit und Dolomit (bei Lössproben), die fraktionierte Eisenbestimmung unter besonderer Berücksichtigung des Gesamteisens und speziell für Proben aus Lössaufschlüssen, die Bestimmung des C-Gehaltes mittels der „nassen Verbrennung“ durch Chromschwefelsäure herausgestellt.

### S u m m a r y :

This paper presents a selection of different pedological laboratorial methods with special regard to the significancy concerning palaeopedological and quaternary geological problems.

The methods of laboratory analysis especially on different fractions of carbonates and iron paleosols and different kinds of loess were verified by comparison of the results obtained from samples of loessprofiles near Bötzingen (upper Rhine valley).

Methods of high significancy are the determination of size distribution, the determination of carbonates by volumetric method (method SCHEIBLER), the separation of calcite and dolomite by complexy reagents and the determination of iron with special regard to total iron. Moreover it was found that the determination of organic matter by "wet oxydative decomposition" with dichromatesulfuric acid gives good results.

## Einführung

Die geologische, speziell aber die quartärgeologische Forschung verwendet seit den letzten Jahrzehnten in zunehmendem Maße auch bodenkundliche Gelände- und Labormethoden. Diese Tatsache wird durch das Entstehen der modernen Forschungsrichtung *Paläobodenkunde* besonders unterstrichen. Leider erfolgt die Auswahl geeigneter Untersuchungsmethoden auch heute noch oft recht willkürlich und nicht immer mit genügender Prüfung der Aussagefähigkeit. Die Gründe dafür mögen im traditionellen Denken der Forscher zu suchen sein, in manchen Fällen auch in unzureichenden laboranalytischen Möglichkeiten. Es ist aber auch oft zu beobachten, daß bewährte konventionelle Methoden vernachlässigt werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, einerseits auf die Möglichkeiten und Grenzen einer kleinen Auswahl von Methoden hinzuweisen, andererseits zu einer Vereinheitlichung in der Anwendung solcher Methoden beizutragen.

Auf zahlreiche Methoden zur Untersuchung rezenter Böden braucht in diesem Rahmen nicht eingegangen zu werden (vgl. E. SCHLICHTING & H. P. BLUME 1966 und H. J. FIEDLER & Mitarb. 1964/65); denn hinsichtlich paläopedologischer und quartärgeologischer Fragestellungen engt sich der Kreis konventioneller Untersuchungsmöglichkeiten auf relativ kleine Bereiche zweckmäßiger Methoden ein, die sich selbstverständlich vielfach mit spe-

ziellen Methoden anderer Arbeitsgebiete, insbesondere der Petrographie, überschneiden.

Um den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen, wird absichtlich darauf verzichtet, den jeweiligen Untersuchungsgang ausführlich darzustellen. Es wird i. allg. die einschlägige Literatur zitiert.

Einem Großteil der zu besprechenden Methoden liegen eigene Untersuchungen an Proben aus Lößaufschlüssen im Kaiserstuhl (Südbaden) zugrunde. Die betreffenden Proben wurden mir freundlicherweise von Herrn Dr. O. KHODARY-EISSA<sup>1</sup> zur weiteren Verwendung zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm sehr zu Dank verpflichtet bin. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen tragen in den Tabellen die gleichen stratigraphischen Symbole, wie O. KHODARY-EISSA (1968) sie in seiner Arbeit verwandte. Diese laboranalytischen Untersuchungen wurden im Institut für Bodenkunde der Universität Freiburg i. Br. durchgeführt, für deren Genehmigung ich dem Institutsdirektor, Herrn Professor Dr. R. GANSEN, sehr zu Dank verpflichtet bin. An den Untersuchungen beteiligt waren Frl. K. DITTMER, Frau R. GOEZE, Frau B. RIESER und Frau B. RÖTTGES. Ihnen gebührt ebenfalls mein besonderer Dank.

## 1. Bemerkungen zur Bestimmung der Kornverteilung in Paläoböden und Sedimenten

Die Kornverteilungsanalyse gehört in der pedologischen, paläopedologischen und quartärgeologischen Forschung zu den wichtigsten Standardmethoden. Sie erlaubt z. B.

a) die Bestimmung des Sedimentcharakters — Sedimente verschiedener Genese besitzen bekanntlich charakteristische Häufigkeitsmaxima ihrer Korngrößenverteilung —;

b) die Prüfung der Homogenität im Aufbau eines Sediments oder Bodens und die Bestimmung des Grades der Verwitterung und Bodenbildung — mehr oder weniger starke Verschiebung des Häufigkeitsmaximums der Kornverteilung gegenüber dem Ausgangsmaterial in Richtung feinerer Fraktionen —;

c) die typologische Einordnung von Paläoböden.

Je nach der Fragestellung, der Laborausüstung und der Genauigkeitsansprüche werden seit langem unterschiedliche Methoden verwandt.

### 1.1 Prinzip der Methoden

a) Feststellung des Gesamtgewichts der lufttrockenen Probe.

b) Trennung der gröberen Anteile ( $> 2$  mm) von den feineren (Feinerde,  $< 2$  mm) durch ein *Trockensiebverfahren* und Bestimmung des

<sup>1</sup> Wad Medani/Sudan.

Gewichtsanteiles des Siebrückstandes (Kies und Steine,  $> 2$  mm) am Gesamtgewicht der Probe. Der Siebrückstand kann dann zur Bestimmung der Flächenzahl, des Rundungsgrades und des petrographischen Charakters des Materials verwandt werden.

c) Auftrennung der Feinerde ( $< 2$  mm) durch Kombination von N a ß - s i e b - u n d S e d i m e n t a t i o n s v e r f a h r e n (z. B. Pipettmethode nach M. KÖHN 1928) nach Vorbehandlung (Auflösung des Bindemittels) und Angabe der Ergebnisse der einzelnen Fraktionen in Gewichtsprozenten der Feinerde.

## 1.2 Einige methodische Teilprobleme

Bezüglich des allgemeinen Arbeitsganges wird auf die einschlägige Literatur verwiesen (M. KÖHN 1928, E. KÖSTER 1960, G. MÜLLER 1964, H. J. FIEDLER & Mitarb. 1964/65 und E. SCHLICHTING & H. P. BLUME 1966). Es kann an dieser Stelle nur auf einige methodische Teilprobleme eingegangen werden.

### 1.21 Zur Probenentnahme im Gelände <sup>2</sup>

Die Tiefenstufen der Probenentnahme sollten sich streng an die Abgrenzung stratigraphischer bzw. pedologischer Horizonte halten; eine Entnahme in gleichmäßigen Tiefenstufen ist nur bei makromorphologisch homogen aufgebaut erscheinenden Profilen sinnvoll. Eine wertvolle Hilfe bei der Abgrenzung von Tiefenstufen bieten in schwierigen Fällen lichtoptische U n t e r s u c h u n g e n a m L a c k f i l m (vgl. E. VOIGT 1936).

Bei gleichmäßig gekörnten, d. h. homogenen Substraten, genügt eine Abstufung von 40 cm. Diese kann natürlich je nach der Gesamtmächtigkeit der Schicht oder des Horizontes und je nach dem maximal möglichen Untersuchungsaufwand auf 20 oder 10 cm verringert werden. Am zweckmäßigsten verwendet man Plastiksäckchen, die bis 1 bis 2 kg fassen.

### 1.22 Zur Probenmenge

Damit die Analyse repräsentative Werte liefert, sollte die Gesamtprobe (Säckchenprobe) nicht zu klein bemessen werden. Außerdem ist Wert auf eine Horizontrepräsentanz (Mischprobe!) zu legen. Wird noch berücksichtigt, daß an der gleichen Probe i. allg. mehrere Kenndaten ermittelt werden, dann sollte die Gesamtprobenmenge etwa 0,5 bis 1 kg umfassen (bei größerem Steingehalt entsprechend mehr). Bei Lössen, Staublehmen, Flugsanden u. ä. Substraten ohne Steingehalt genügen 0,5 kg.

### 1.23 Zur Probenvorbehandlung

Vor der eigentlichen Auftrennung der Probe in Feinerdefraktionen erfolgt in der Regel eine Vorbehandlung zur Entfernung des jeweiligen von

<sup>2</sup> Diese Angaben gelten sinngemäß auch für die Bestimmung anderer Kenndaten.

Probe zu Probe verschiedenen Bindemittels, das die Primärkörner des Substrats miteinander verkittet. Wird eine Vorbehandlung durchgeführt, dann handelt es sich strenggenommen nicht mehr um eine Analyse des Gesamtbodens. Das gilt vor allem für die Entfernung der Carbonate und Oxide, soweit sie in größeren Anteilen vorkommen.

Als Möglichkeiten einer Vorbehandlung sind zu nennen:

a) Wiederholte Humusoxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf dem Wasserbad bei  $80^\circ\text{C}$ .

b) Dispergierung mit  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (z. B. 25 ml 0,4 n  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  für 10 g Feinerde. Über Nacht stehen lassen, anschließend 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  hinzugeben und zwei Stunden maschinell schütteln oder mit einem Lochplatten-Vibrator bei 50 Hz 15 Min. behandeln) oder auch mit  $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ .

Von diesen Möglichkeiten der Vorbehandlung a) und b) sollte unbedingt Gebrauch gemacht werden.

Je nach Fragestellung sind möglich:

c) Carbonatzerstörung zur Bestimmung der Kornverteilung der carbonatfreien Probe mittels 10prozentiger  $\text{HCl}$ , schonend (tropfenweise unter pH-Kontrolle in wässriger Suspension und unter ständigem Rühren). Eine pH-Kontrolle ist vor allem dann notwendig, wenn sich nach der Trennung in die einzelnen Fraktionen eine Tonmineraluntersuchung anschließen soll (nicht unter pH 3,5!).

d) Entfernung der Oxidhüllen durch eine wiederholte Na-Dithionit-Na-Citrat-Behandlung (vgl. Abschn. 5.22).

#### 1.24 Zur Fraktionierung der Feinerde

Die Trennung der Feinerde sollte mindestens in folgende Fraktionen geschehen:

2000 — 200 $\mu$ Grobsand	}	Siebverfahren (naß)
200 — 63 $\mu$ Feinsand		
63 — 20 $\mu$ Staub (Grobschluff)	}	Sedimentationsverfahren (z. B. Pipettmethode nach KÖHN)
20 — 2 $\mu$ Schluff		
< 2 $\mu$ Ton		

Je nach Material und Fragestellung können folgende weitere Zwischenfraktionen abgetrennt werden:

Mittelsand (630—200  $\mu$ ) insbesondere bei fluviatilen Sedimenten, Staub I (63—36  $\mu$ ) und Staub II (36—20  $\mu$ ), davon Staub I noch durch Naßsieben und Staub II im Sedimentationsverfahren wie Schluff und Ton. Es empfiehlt sich allgemein, mit der Siebanalyse in möglichst niedere Kornfraktionsbereiche vorzustoßen, damit die Sedimentationszeiten im Sedimentationszylinder nicht zu kurz bemessen werden müssen (Vermeidung zu großer Turbulenz). Die Tonfraktion kann vor allem im Zusammenhang mit einer fraktionierten Tonmineralanalyse in die Teilfraktionen Feinton (< 0,2  $\mu$ ) und Grobton (0,2—2  $\mu$ ) aufgetrennt werden (Zentrifugenmethode).

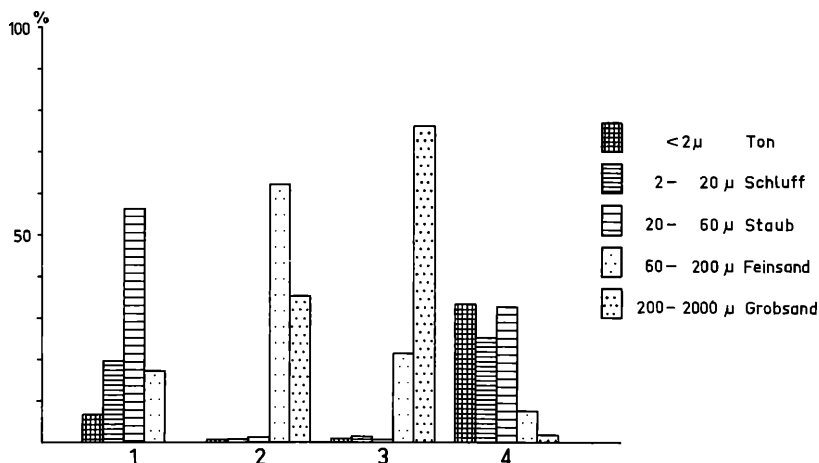


Abb. 1. Beispiele von Körnungsdaten für vier genetisch verschiedene Sedimente bzw. Paläoböden (Angaben in % der Feinerde).

- 1 = Äolischer Würmlöß aus Bötzingen a. K. nach O. KHODARY-EISSA (1968) (Mittel aus 23 Proben).
- 2 = Junger Dünensand bei Meppen/Ems nach E. MÜCKENHAUSEN (1962, Profil 30).
- 3 = Fluvioglazialer Sand bei Nienburg/Weser nach E. MÜCKENHAUSEN (1962, Profil 29).
- 4 = Fossile Parabraunerden aus Bötzingen a. K. nach O. KHODARY-EISSA (1968) (Mittelwert aus 14 Proben).

Bei der Klärung der Genese der Lössе ist eine Aufteilung in Staub I, Staub II und Schluff besonders zu empfehlen, da die Kornverteilungen der Lössе in diesen Bereichen in der Regel ihr Maximum aufweisen. Besonders wichtig erscheint auch diese Fraktionierung bei der Feststellung des Löss-einflusses bei der Bodenbildung auf anderen Substraten.

## 2. Zur Bestimmung an der Carbonatfraktion in Paläoböden und Sedimenten — der „Kalkgehalt“

Zum Themenkreis „Kalkgehalt“ gehören zum einen die Formen der Carbonateinlagerung im Substrat, also die Charakterisierung der Verteilung der Carbonate im Profil, die durch makromorphologische und optische Verfahren ermöglicht wird, und zum anderen die Bestimmung der

Menge der Carbonate (chemisch-analytisch) sowie die Trennung der Carbonate in Calcit und Dolomit (chemisch-analytisch).

## 2.1 Die Formen der Carbonateinlagerung

Erste Aufschlüsse darüber geben direkte Untersuchungen am Profil (Lupe!). Sehr wertvoll, weil weiterführend und jederzeit reproduzierbar, sind makro- und mikromorphologische Untersuchungen am Lackfilm (evtl. mit einem Stereobinokular) und Beobachtungen am Dünnschliff (vgl. K. BRUNNACKER 1957, E. GUENTHER 1961, H. ROHDENBURG & B. MEYER 1966 und H. MAUS 1969).

Grundsätzlich ist genetisch zu unterscheiden zwischen Primär- und Sekundärcarbonat.

### 2.11 Das Primärcarbonat

Es ist von Anfang an, d. h. seit der Entstehung des Sediments oder Paläobodens, in seiner heutigen Form vorhanden gewesen und gliedert sich in eine anorganische (Körner, Gerölle und Schuttstücke aus Calcit, Dolomit oder intermediären Substanzen) und eine organische Komponente (Faunenreste).

Der anorganische Anteil des Primärcarbonats läßt sich nur bei groben Partikeln durch einfache Geländetests bestimmen und gliedern (Geröllzählung und Behandlung mit 10% HCl), wobei auch Dolomite an Klopfstellen (mit dem Hammer) aufbrausen, falls sie nicht schon morphologisch von anderen Gesteinen zu unterscheiden sind. Nach erfolgter Trennung können die Anteile an Calcit und Dolomit im Labor getrennt quantitativ bestimmt werden (vgl. Abschnitt 2.2). Bei feinkörnigen Substraten, z. B. bei Sanden und Lössen, läßt sich eine Trennung in Primär- und Sekundärcarbonat auch bei Einsatz von optischen Hilfsmitteln (Streupräparate) kaum vornehmen.

Die organische Komponente des Primärcarbonats kann durch Heraussieben (z. B. 500- $\mu$ -Sieb) am besten auf nassem Wege angereichert und bestimmt werden, wobei es nicht so sehr auf die Quantität, sondern mehr auf die Art des Materials ankommt. Es empfiehlt sich hierfür eine größere Probenmenge von 20 bis 30 kg, z. B. bei der Untersuchung der Lößschneckenfauna.

### 2.12 Das Sekundärcarbonat

Es handelt sich hierbei allgemein um ein syn- oder postsedimentär gebildendes Carbonat in der Form des Calcits, das durch Umlösung aus dem Primärcarbonat hervorgegangen ist.

Das Sekundärcarbonat läßt sich in zwei Gruppen weitergliedern, nämlich in das als filmartige Umhüllung der Primärkörner vorliegende, makroskopisch nicht erkennbare Feincarbonat einerseits und in das makro-

skopisch gut erkennbare *Grobcarbonat* andererseits. Dieses liegt in Sedimenten und fossilen Böden in zahlreichen Formen vor, z. B. als *Carbonatmycel* (feine Wurzelröhrchen), gröbere Wurzelröhrchen, als „*Bieloglaska*“<sup>3</sup> und Kindelkonkretionen sowie als Kruste, z. B. in warmariden Gebieten, wo durch Abtragungsvorgänge  $C_{ca}$ -Horizonte ehemaliger Böden heute an der Oberfläche anstehen (vgl. H. RÖHDENBURG & U. SABELBERG 1969).

Chemisch-analytisch läßt sich das Sekundärcarbonat kaum getrennt erfassen, während bei Proben, die eine komplexometrische Bestimmung von  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$  erlauben (vgl. Abschn. 2.22), die berechneten Dolomitanteile immerhin als Mindestanteile des Primärcarbonats angesehen werden können.

## 2.2 Zur chemisch-analytischen Bestimmung der Carbonatanteile

### 2.21 Das Gesamtcarbonat

Das Gesamtcarbonat kann sowohl vom Gesamtboden — hierbei werden die Steine bzw. bestimmte Konkretionen mit in die Analyse einbezogen — als auch von der Feinerde bestimmt werden. Die Bestimmung an der Feinerdefraktion ist allerdings der gebräuchlichere Weg.

#### 2.211 Die gasvolumetrische Bestimmung im Scheibler-Apparat

Die Gesamtcarbonatbestimmung nach SCHEIBLER kann nach den jüngsten Untersuchungen des Verfassers auch in der Paläopedologie und Quartärgeologie als Universalmethode befriedigender Genauigkeit betrachtet werden, die der konduktometrischen und der titrimetrischen Bestimmungsmethode (2.212 und 2.213) vorzuziehen ist, sofern der SCHEIBLER-Apparat in einem klimatisierten Raum verwendet wird. Die konduktometrische Methode erfordert einen höheren apparativen Aufwand und bietet kaum einen zeitlichen Vorteil, während die titrimetrische Methode bei zwar geringerem zeitlichen Aufwand sich nicht bei allen Arten von Proben einsetzen läßt, wie noch gezeigt werden wird.

Bei der Gesamtcarbonat-Bestimmung nach SCHEIBLER gelangen je nach Vortest i. a. 2—10 g gemahlene und lufttrockene Feinerde zur Einwaage. Die Dauer der Bestimmung erstreckt sich je nach Dolomitanteil auf eine Zeitspanne von 30 Minuten bis 2 Stunden. Das in der Einwaage vorhandene Carbonat wird mittels 12,33 % HCl (1:2) zerstört und das gebildete  $CO_2$ -Volumen unter Berücksichtigung der herrschenden p-t-Bedingungen gemessen. Verhalten sich Raumtemperatur und Luftdruck annähernd konstant, dann können recht genaue und reproduzierbare Werte gewonnen werden, wie aus den Tabellen 2 und 3 zu entnehmen ist. An Tagen mit starken Druckschwankungen sollten keine Bestimmungen mit langen Einwirkungszeiten durchgeführt werden.

<sup>3</sup> Russisch, bedeutet „Weißäuglein“; weiße, rundliche oder längliche, kreydige Carbonatausfällungen in Hohlräumen von Paläoböden.

Tabelle 1  
 Ergebnisse der gasvolumetrischen und titrimetrischen Gesamtcarbonat-Bestimmung ausgewählter  
 Lößproben aus dem Lößprofil Bötzingen a.K. (vgl. Khodary-Eissa, 1968)

Symbol	Tiefe m	CaCO <sub>3</sub> gasvol. in % mit drei Parallelens und Mittelwert		CaCO <sub>3</sub> titr. in % mit drei Parallelens u. Mittelwert		Fe in mg/100g Fbdn. *)	Ton in %																						
		1,0-1,2	1,2-1,4	1,4-1,6	1,6-1,8			1,8-2,0	2,0-2,2	2,2-2,6	2,6-2,8	2,8-3,0	3,0-3,2	3,4-3,6	3,6-4,0	4,0-4,2	4,4-4,6	4,8-5,0	5,0-5,2	5,2-5,4	5,4-5,6	5,6-5,8	5,8-6,0	6,2-6,4	6,4-6,8	6,8-7,0	7,0-7,2	7,2-7,4	7,4-7,6
BI 2		35,61	34,84	35,44	35,29	35,84	35,89	35,82	35,85	n.b.	6,7																		
" "		33,74	32,94	33,25	33,31	35,50	35,53	35,48	35,50	391,7	6,3																		
" "		34,99	35,01	34,69	34,89	36,40	36,46	36,31	36,39	562,5	6,4																		
		35,44	36,05	36,19	35,89	36,19	36,16	36,19	36,18	353,3	6,7																		
		34,38	34,59	34,02	34,33	35,65	35,53	34,94	35,37	548,5	6,0																		
		32,19	33,37	33,75	33,10	34,81	34,69	34,79	34,76	549,0	7,0																		
3		35,64	35,05	35,66	35,45	36,26	36,36	36,26	36,29	426,7	5,9																		
"		33,17	33,90	34,15	33,74	34,35	34,28	34,25	34,29	n.b.	3,8																		
4		33,14	33,14	32,99	33,09	35,18	35,28	35,18	35,21	348,3	7,4																		
"		33,39	32,98	33,36	33,24	33,91	33,93	33,93	33,92	n.b.	6,6																		
BIII 1		33,15	33,38	33,16	33,23	35,04	35,06	34,91	35,00	602,5	6,1																		
" 2		32,53	32,76	32,36	32,55	35,04	35,06	34,91	34,94	459,2	5,8																		
" "		35,01	34,91	35,05	34,99	36,16	36,16	36,09	36,14	480,0	5,8																		
3		35,84	35,12	36,09	35,68	38,22	38,22	38,37	38,27	474,2	6,2																		
BIII 1		38,16	37,69	37,48	37,77	38,10	38,17	37,44	37,90	496,3	7,5																		
" "		37,58	36,06	37,34	36,99	38,65	38,05	38,02	38,04	645,8	7,2																		
5,2-5,4		37,89	36,84	37,46	37,39	37,44	37,34	37,39	37,39	478,8	6,7																		
5,4-5,6		36,86	37,67	37,46	37,33	37,68	37,66	37,53	37,62	n.b.	7,6																		
5,6-5,8		37,67	37,87	37,87	37,80	38,51	38,39	38,51	38,47	n.b.	7,8																		
5,8-6,0		38,03	37,63	37,83	37,83	38,96	38,86	38,91	38,91	n.b.	7,1																		
BIV 1		36,33	36,65	36,28	36,42	37,80	37,49	37,44	37,47	604,2	3,9																		
" "		34,83	35,01	34,80	34,88	35,60	35,53	35,53	35,55	n.b.	8,4																		
" 2		34,22	34,40	34,20	34,27	34,45	34,40	34,35	34,40	633,7	8,2																		
" "		30,41	30,67	32,13	31,07	36,87	37,00	37,00	36,96	655,0	8,1																		
7,2-7,4		30,46	31,03	31,14	30,87	31,61	31,56	31,53	31,57	743,3	11,3																		
7,4-7,6		29,86	31,29	31,08	30,74	31,36	31,46	31,34	31,38	845,7	10,4																		
7,6-7,8		32,84	32,63	32,84	32,77	33,52	33,48	33,48	33,49	n.b.	9,9																		
8,2-8,4		33,95	34,66	34,90	34,50	35,60	35,57	35,62	35,59	638,7	3,8																		
8,4-8,6		35,49	35,49	35,69	35,55	35,48	35,48	35,43	35,46	n.b.	5,5																		
8,8-9,0		35,13	35,95	35,86	35,64	35,67	35,65	35,65	35,65	n.b.	4,9																		

## BODENKUNDLICHE UNTERSUCHUNGSMETHODEN

113

Jüngerer Löss = Würmlöß (Fortsetzung)

Symbol	Tiefe m	CaCO <sub>3</sub> gasvol. in % mit drei		CaCO <sub>3</sub> titr. in % mit drei		Fe in mg/100g Fbdn in %	Ton				
		Parallelen un Mittelwert		Parallelen u. Mittelwert							
BV	9,0-9,2	35,53	36,57	36,52	36,20	36,95	37,00	37,00	36,98	678,5	6,5
BVI	9,6-9,8	33,45	32,40	34,05	33,30	34,18	34,42	34,30	34,30	781,0	8,1
BVII1	10,2-10,4	32,68	33,09	33,21	32,99	32,93	32,85	32,82	32,86	647,5	11,4
"	2	10,6-10,8	34,41	34,41	34,61	35,06	35,04	35,08	35,06	n.b.	7,0
3	11,0-11,2	34,61	34,61	34,82	34,68	34,74	34,69	34,69	34,70	629,3	9,8
4	11,4-11,6	37,60	37,20	37,40	37,40	36,66	36,24	36,26	36,25	n.b.	7,8
5	11,8-12,0	34,27	35,08	35,28	34,87	35,33	35,23	35,28	35,28	n.b.	10,2
Spalte	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Kollektiv 1 = alle Mittelwerte aus Spalte 6  $d_1 \dots d_{37}$  = Differenzen der Mittelwerte aus

Kollektiv 2 = alle Mittelwerte aus Spalte 10

 $S_{d_{1-37}} = \pm 1,1352$  (Streuung der Differenzen der beiden Kollektive) $S_{\bar{d}_{1-37}} = \pm 0,1866$  (Fehler vom Mittelwert der Differenzen  $\bar{d}$  der beiden Kollektive) $\bar{x}_1 = 34,7160$  (Mittelwert von Kollektiv 1) $\bar{x}_2 = 35,6592$  (Mittelwert von Kollektiv 2)  $\bar{x}_1 = 0,9432$  (Differenz der Mittelwerte der beiden Kollektive)

t-Wert bei einer Überschreitungswahrscheinlichkeit von 0,1% (36 Freiheitsgrade) 3,59 (nach Mudra 1958)

Grenzwert  $GD_{0,1\%} = t_{0,1\%} S_{\bar{d}_{1-37}} = 3,59 \cdot 0,1866 = 0,670$ 

\*) Das Eisen wurde bei der titr. Methode durch die HCl mit gelöst (Mittelwert aus drei Bestimmg.)

### 2.212 Zur titrimetrischen Bestimmung des Gesamtcarbonats

Bei dieser Methode wird der nicht verbrauchte Anteil  $0,5 \text{ n HCl}^4$ , der einer Probemenge von 2 g (gemahlen, lufttrocken) zugesetzt wurde, nach Filtration und Zusatz von Phenolphthalein mit  $0,25 \text{ n NaOH}^4$  bis zum Farbumschlag nach Rosa titriert. Aus dem HCl-Verbrauch wird auf die vorhandene Carbonatmenge umgerechnet (vgl. L. E. ALLISON & C. D. MOODIE, 1965, S. 1387—1388).

Die Werte fallen, wie auch aus Tabelle 1 und 2 zu entnehmen ist, gegenüber der gasvolumetrischen Bestimmung nach SCHEIBLER höher aus, wenn außer dem Carbonat Verbindungen bestimmter Metallkationen, wie z. B. des Fe und des Mn (freies Fe und Mn), ebenfalls zum Verbrauch der Säure beitragen. Dies ist z. B. bei den sog. Verlehmungszonen der Lößprofile der Fall, die einen im Vergleich zum Rohlöß wesentlich höheren Anteil an freiem Eisen ( $\text{Fe}_d$ ) aufweisen (vgl. Tab. 5). Beim Vorhandensein von größeren Anteilen austauschfähiger Tonminerale ist ein Eintausch von  $\text{H}^+$  und Austausch von Metallkationen und damit ein höherer Säureverbrauch denkbar. Die Tatsache, daß bei der Gesamtcarbonatbestimmung des Würmlöß (Tab. 1) die titrimetrische Methode gegenüber der gasvolumetrischen hochsignifikant höhere Werte erbrachte, obwohl dieser Löß relativ wenig freies Eisen ( $\text{Fe}_d$ , vgl. Tab. 5) und auch weniger als 10% Tonsubstanz aufweist, kann außer durch den Verbrauch durch das wenige freie Fe und Mn noch durch zwei weitere Vorgänge erklärt werden. Zum einen durch den schon oben erwähnten Eintausch von Wasserstoffionen in die zwar anteilmäßig zurücktretenden, aber doch sorptionskräftigen Tonminerale, die im Carbonatmilieu ausschließlich mit Alkali- und Erdalkalikationen abgesättigt sind, und zum anderen durch die Zerstörung von der Säure leicht angreifbarer Silikate und Fe-führender Carbonate, woraus eine Eisenfreisetzung und damit ein Säureverbrauch resultiert. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß bei der titrimetrischen Methode zur Carbonatbestimmung gegenüber der Methode zur Bestimmung des freien Eisens ( $\text{Fe}_d$ ) beim Würmlöß im Durchschnitt (24 Proben) 17,5% mehr Eisen mitgelöst wurden, während es bei den Verlehmungszonen (11 Proben) im Durchschnitt nur 0,4% waren. Der sehr geringe Zuwachs an Fe im Falle der Verlehmungszonen zeigt sehr deutlich, daß in dem primär entcarbonatisierten und verlehmteten Material kaum noch von der Säure leicht angreifbare Silikate oder Fe-führende Carbonate vorliegen, die gegebenenfalls die Eisenlösungsrate erhöhen.

### 2.213 Zur konduktometrischen Bestimmung des Gesamtcarbonats

E. SCHLICHTING und H. P. BLUME haben 1966 eine konduktometrische Bestimmungsmethode des Gesamtcarbonats zitiert, bei der dieses durch Orthophosphorsäure bei  $80^\circ \text{C}$  auf dem Wasserbad zerstört und das gebildete  $\text{CO}_2$  in eine Gasanalyse-Apparatur (z. B. der Fa. WÖSTHOFF) eingeleitet

<sup>4</sup> Je nach Carbonatgehalt kann in der Konzentration variiert werden.

## BODENKUNDLICHE UNTERSUCHUNGSMETHODEN

115

Ergebnisse der gasvolumetrischen und titrimetrischen Gesamtcarbonat-Bestimmung ausgewählter  
 Leßproben aus dem Leßprofil Bötzingen a.K. (vgl. Khodary-Eissa, 1968)

Symbol	Tiefe m	CaCO <sub>3</sub> gasvol. in % mit drei Parallelen u. Mittelwert	CaCO <sub>3</sub> titr. in % mit drei Parallelen u. Mittelwert	CaCO <sub>3</sub> titr. in % mit drei Parallelen u. Mittelwert	Fe in mg/100g Fbdn.	Ton in %						
C OVLZ	12,6-12,8	0,12 0,16 0,12	0,13	1,27 1,23 1,18	1586,3	27,6						
C	8,2-8,4	0,08 0,12 0,12	0,10	0,86 0,88 0,86	1523,3	30,8						
"	8,4-8,6	0,16 0,40 0,36	0,30	1,08 1,08 1,03	1514,1	28,8						
C/E	8,6-8,8	0,69 0,69 0,69	0,69	1,47 1,40 1,40	2212,5	45,8						
E MV LZ	12,0-12,2	2,27 2,40 2,32	2,33	2,94 2,94 2,99	1913,0	37,5						
"	12,2-12,4	1,94 1,98 1,90	1,94	3,97 3,90 3,90	2262,0	39,7						
G UVLZ	10,0-10,2	5,69 5,78 5,60	5,69	7,23 7,15 7,13	1296,6	25,5						
"	10,6-10,8	3,05 3,05 3,08	3,06	4,21 4,19 4,24	1140,0	31,1						
"	10,8-11,0	2,32 2,27 2,36	2,31	3,82 3,80 3,77	1215,8	31,4						
"	11,0-11,2	1,27 1,39 1,35	1,33	2,62 2,60 2,57	2,59 1314,1	34,9						
"	11,2-11,4	0,79 0,65 0,70	0,71	2,01 1,76 1,76	1408,3	36,0						
FI	9,0-9,2	34,33 34,33 34,74	34,46	35,53 35,48 35,45	802,0	16,6						
"	9,2-9,4	31,61 31,40 31,54	31,75	31,75 31,73 31,75	933,3	16,8						
FII	9,4-9,6	25,54 25,56 25,56	25,55	26,70 26,73 26,75	1015,3	14,5						
"	9,6-9,8	24,73 25,15 24,94	24,94	25,82 25,73 25,77	984,6	16,2						
F	12,4-12,6	40,09 40,09 41,05	40,41	40,96 41,01 40,96	40,97	13,5						
HII	2,6-2,8	16,06 16,06 16,04	16,05	17,15 17,15 17,15	813,0	12,9						
HI II	3,0-3,2	21,63 21,21 21,59	21,47	22,22 22,15 22,17	768,0	10,3						
"	3,6-3,8	24,08 24,26 24,47	24,27	25,48 25,48 25,48	730,0	11,3						
"	4,0-4,2	25,51 25,49 25,28	25,42	26,19 26,26 26,22	710,6	10,8						
"	4,4-4,6	26,15 25,73 26,14	26,00	26,83 26,90 26,85	629,0	8,7						
Spalte	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Verlehmungszone	C, E und G (versch. Aufschl.)											
S <sub>d</sub>	Ältere Lösszone F und H (versch. Aufschlüsse)											
S <sub>d</sub> 1-11	S <sub>d</sub> 1-10 = 0,4099 S <sub>d</sub> 1-11 = 0,1236											
S <sub>d</sub> 1-10	S <sub>d</sub> 1-10 = 0,9732 S <sub>d</sub> 1-10 = 0,3078											
X <sub>2</sub> -X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub> -X <sub>1</sub> = 0,846											
GD <sub>0,1%</sub>	GD <sub>0,1%</sub> = 4,59.0,1236 = 0,5673 (t <sub>0,1%</sub> = 4,59)											
GD <sub>5%</sub>	GD <sub>5%</sub> = 2,26.0,3078 = 0,6956 (t <sub>5%</sub> = 2,26)											

\*) Da es sich um verschiedene Aufschlüsse handelt, wechseln die Tiefenangaben  
 Alle übrigen Erläuterungen entnehme man aus Tabelle 2

wird, in der Natronlauge bestimmter Normalität proportional zur gebildeten  $\text{CO}_2$ -Menge ihre Leitfähigkeit ändert. Nach entsprechender Kalibrierung kann der Carbonatgehalt der Einwaage direkt am Schreiber abgelesen werden.

Wie unter Abschnitt 2.211 bereits erwähnt, erfordert diese Methode einen vergleichsweise hohen apparativen Aufwand und bietet gegenüber den beiden anderen zitierten Methoden kaum einen zeitlichen Vorteil.

### 2.214 Vergleich der Ergebnisse der gasvolumetrischen und titrimetrischen Bestimmungsmethoden am Beispiel ausgewählter Proben aus Lößaufschlüssen von Bötzingen a. K.

Wie in den Tabellen 1 und 2 dargestellt, wurden an ausgewählten Proben aus Lößaufschlüssen aus dem Kaiserstuhl<sup>5</sup> jeweils drei Parallelbestimmungen des Gesamtcarbonats nach der gasvolumetrischen und der titrimetrischen Methode durchgeführt, um die Eignung dieser Methoden für das bezeichnete Probenmaterial zu testen.

Es zeigt sich, daß bei bestmöglicher Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen sowohl die Parallelbestimmungen nach der gasvolumetrischen als auch nach der titrimetrischen Methode unerwartet gleichmäßige Werte lieferten, so daß die aus den jeweils drei Einzelwerten gebildeten Mittel (Spalte 6 und 10) für die betreffenden Proben als repräsentativ angesehen werden können. Dabei streuen die Einzelwerte der gasvolumetrischen Methode wie erwartet etwas mehr um den jeweiligen Mittelwert, als es bei denen der titrimetrischen Methode der Fall ist.

Interessant war es aber nun, festzustellen, ob der sich schon in den Einzel- und Mittelwerten andeutende Trend zu höheren Werten bei der titrimetrischen Methode auch statistisch sichern läßt.

Weiterhin sollte festgestellt werden, ob sich die verschiedenen Probenmaterialien hinsichtlich dieses Trends unterschiedlich verhalten.

Mittels eines Differenztests wurde daher geprüft, ob die für die Materialien „Würmlöß“, „Verlehmungszonen“ und „Ältere Löss“ aus den Einzelwerten der Spalten 3, 4 und 5 bzw. 7, 8 und 9 berechneten Mittelwerte der Spalten 6 und 10 jeweils signifikant unterschiedliche Kollektive darstellen.

Zwei Kollektive unterscheiden sich dann signifikant, wenn die Differenz der Mittelwerte der beiden Kollektive  $\bar{x}_2 - \bar{x}_1$  einen größeren Wert annimmt als der Grenzwert GD. Unter  $\bar{x}_2$  sei der Mittelwert des Kollektivs mit nach unseren Vorstellungen höheren Einzelwerten zu verstehen.

<sup>5</sup> Die Symbole der Profilabschnitte entsprechen genau denen, die von O. KHODARY-EISSA (1968) benutzt wurden.

Der Grenzwert GD errechnet sich für eine bestimmte geforderte Überschreitungswahrscheinlichkeit aus dem Produkt aus dem von der Probenzahl und der Überschreitungswahrscheinlichkeit abhängigen und tabellarisch zu ermittelnden  $t$ -Wert und dem Fehler vom Mittelwert der Differenzen  $\bar{d}$  der beiden Kollektive  $S_{\bar{d}_{1-n}}$ , z. B. für eine Überschreitungswahrscheinlichkeit von 1%:

$$GD_{1\%} = t_{1\%} \cdot S_{\bar{d}_{1-n}}$$

Die Signifikanz wird um so größer sein und die geforderte Überschreitungswahrscheinlichkeit kann um so kleiner gehalten werden, je weiter einerseits die Mittelwerte der beiden Kollektive ( $\bar{x}_1$  und  $\bar{x}_2$ ) auseinanderliegen, d. h. je größer die Einzeldifferenzen  $d_{1-n}$  werden, und je umfangreicher andererseits die Kollektive (Probenzahl) sind.

Als relatives Maß für die Höhe der Signifikanz der beiden Mittelwertkollektive und damit der beiden Untersuchungsmethoden diene der Vergleich der numerischen Größen der für die drei untersuchten Materialien berechneten Differenz ( $\bar{x}_2 - \bar{x}_1$ ) — GD bei Zugrundelegung der gleichen geforderten Überschreitungswahrscheinlichkeit (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3

	$(\bar{x}_2 - \bar{x}_1) - GD$			Probenzahl
	bei einer Überschreitungswahrscheinlichkeit von			
	0,1 %	1 %	5 %	
Würmlöß	0,2732	0,4356	0,5647	37
Verlehmungszonen	0,5637	0,7392	0,8554	11
Ältere Löss	—	—	0,2776	10

Bei den Älteren Lössen (Tab. 2 und 3) ist die Höhe der Signifikanz am geringsten, was in erster Linie aus der geringen Anzahl von Proben erklärt werden muß. Damit der Grenzwert GD unter dem Wert für die Differenz der Mittelwerte der beiden Kollektive blieb, konnte hier nur eine Überschreitungswahrscheinlichkeit von 5% gefordert werden.

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Würmlöß und bei den Proben aus den Verlehmungszonen. Hier ist die Signifikanz sehr hoch; denn es konnte eine Überschreitungswahrscheinlichkeit von 0,1% gefordert werden, und trotzdem blieb jeweils der Grenzwert unter der Differenz der Mittelwerte der jeweiligen Kollektive. Im Falle des Würmlösses resultiert dieser Sachverhalt weniger aus hohen Einzeldifferenzen der Kollektivpartner ( $d_{1-37}$ ) als vielmehr aus der hohen Probenanzahl. Im Falle der Verlehmungszonen ist es aber genau umgekehrt. Die hohe Signifikanz resultiert nicht so sehr aus der großen Probenzahl (nur 11), sondern hauptsächlich aus den relativ hohen Einzelbeträgen der Differenzen  $d_{1-11}$ . Wie aus der Tabelle 3 zu entnehmen ist, beträgt bei den Proben aus den Verlehmungszonen bei

einer geforderten Überschreitungswahrscheinlichkeit von 0,1% die Differenz  $(\bar{x}_2 - \bar{x}_1) - GD_{0,1\%} = 0,5637$ , während beim Würmlöß trotz hoher Probenanzahl diese Differenz nur noch den Wert 0,2732 annimmt.

Alle diese Betrachtungen legen nahe, daß die titrimetrische Methode, die gegenüber der gasvolumetrischen Methode allgemein bei Proben aus Lößprofilen signifikant höhere Werte erbringt, im Falle der Verlehmungszonen die größten positiven Abweichungen von der SCHEIBLER-Methode zeigt. Berücksichtigt man zudem noch, daß zum einen die SCHEIBLER-Methode bei niedrigen Carbonatgehalten (z. B. Verlehmungszonen) aufgrund der hohen Einwaage genauere Werte liefert als bei höheren Carbonatgehalten und entsprechend geringerer Einwaage und daß zum anderen der prozentuale Zuwachs bei der titrimetrischen Methode im Falle der Verlehmungszonen mit im Durchschnitt 66,8% wesentlich größer ist als bei den Lössen (2,6%), dann ist zu folgern, daß die titrimetrische Methode nicht als Universalmethode zur Bestimmung des Gesamtcarbonats angesehen werden kann.

Für die Lössen allein wäre diese Methode wegen ihres arbeitszeitlichen Vorteils und wegen der relativ geringen Erhöhung der Werte geeignet, nicht jedoch für die carbonatarmen, ton- und eisenreichen Verlehmungszonen als Zeugen interglazialer Waldbodenbildung vom Typ der Parabraunerde, bei denen die erhöhten Carbonatwerte der titrimetrischen Methode durch  $H^+$ -Eintausch in die Tonminerale und durch Eisenlösung erklärt werden können (vgl. Abschn. 2.212).

## 2.22 Die Bestimmung von Calcit und Dolomit auf chemischem Wege

Eine Aufteilung des Gesamtcarbonats auf die Anteile an Calcit und Dolomit ist grundsätzlich möglich. Sie läßt sich auf chemischem Wege jedoch nur bei ton- und humusarmen Proben befriedigend genau vornehmen, wie noch ausgeführt werden wird. Man bedient sich zweckmäßigerweise der von G. MÜLLER (1964) beschriebenen Methode der komplexometrischen Titration von  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$ , nachdem mittels 10% HCl die Carbonate einer bestimmten Einwaage in Lösung gebracht sind.

0,5 g der gemahlenden, absolut trockenen Probe werden zu diesem Zweck in 10% HCl gelöst. In dieser Lösung werden durch Zusatz von  $NH_4OH$  die Schwermetalle gefällt, die Lösung filtriert und anschließend in aliquoten Mengen des Filtrats mit einem für  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$  spezifischen Komplexbildner in zwei getrennten Titrationsgängen unter Zusatz von für beide Elemente spezifischen Indikatoren  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$  bestimmt. Für besonders genaues Arbeiten empfiehlt es sich, den im Filter befindlichen Schwermetallniederschlag mit HCl aufzulösen und die Lösung spektralphotometrisch (Atomabsorption) auf ihren Mg-Gehalt zu untersuchen. Die so bestimmten Mg-Mengen müssen dann dem komplexometrisch bestimmten Mg zugeschlagen werden. Es besteht nämlich die Möglichkeit — vor allem bei höheren Gehalten an „Sekundäreisen“ (vgl. Abschn. 5.1) —, daß ein Teil des Mg bei der Fällung der Schwermetalle mitgerissen wird.

Der auf diese Weise bestimmte Mg-Gehalt wird nun auf Dolomit umgerechnet und der verbliebene Rest an  $\text{Ca}^{2+}$  auf Calcit. Wenn größere Anteile austauschfähiger Bodenbestandteile, wie Tonminerale und organische Substanz, in der Probe vorhanden sind, dann ist diese Umrechnung auf Dolomit und Calcit *u n z u l ä s s i g*, weil durch Austauscheffekte  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  von den Austauschkörpern in die Lösung abgegeben werden, so daß der Analysenfehler um so größer wird, je mehr Austauschkörper in der Probe vorhanden sind.

Bei eigenen Untersuchungen an Lößproben, deren Ergebnisse später an anderer Stelle veröffentlicht werden, hat sich gezeigt, daß eine sehr gute Übereinstimmung der Werte aus der Komplexometrie und der Gesamtcarbonatwerte nach der titrimetrischen Methode in erster Linie beim jüngeren Löß besteht, dessen durchschnittlicher Tongehalt unter 10% liegt, während bei den älteren Lössen bei höherem Gehalt an Ton und freiem Eisen die Komplexometrie deutlich höhere Werte liefert.

Bei Tongehalten von mehr als 10% und Gehalten an organischer Substanz von mehr als 1% sollte auf die Komplexometrie als Methode zur Bestimmung von Dolomit und Calcit verzichtet werden. Zumindest sollte man die Ergebnisse in jenen Fällen mit der nötigen Zurückhaltung interpretieren.

Um einen Überblick über die Austauschfähigkeit und damit die Bereitschaft des Probematerials,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  freizusetzen, zu bekommen, empfiehlt es sich, vielleicht im Zusammenhang mit einer T-Wert-Bestimmung (vgl. Abschn. 4), auch die Menge und Art der austauschbaren Kationen zu erfassen. Der Prozentsatz an Ton oder organischer Substanz einer Probe für sich allein sagt nämlich noch nichts über die Umtauschkapazität der Austauschkörper und schon gar nichts über die Art der sorbierten Kationen aus.

Die komplexometrische Bestimmung der Calcit- und Dolomitanteile gibt unter Umständen wichtige Hinweise auf die Herkunft und für die Gliederung sowie die Parallelisierung von Sedimenten, z. B. Lössen (vgl. O. KHODARY-EISSA 1968). Bei tonarmen und humusfreien Carbonatgesteinen ist bezüglich der Genauigkeit die Methode der komplexometrischen Titration zur Bestimmung des Gesamtcarbonats (Addition der Werte der beiden Fraktionen Dolomit und Calcit) der gasvolumetrischen Methode nach SCHEIBLER vorzuziehen.

### 3. Zur Bestimmung des pH-Wertes

Die Bestimmung des pH-Wertes gehört heute leider immer noch zum unnötigen Ballast vieler paläopedologischer Arbeiten. Sie erübrigt sich nämlich m. E. bei allen *c a r b o n a t h a l t i g e n*, ansonsten salzfreien Proben, da hier von vornherein zu erwarten ist, daß sich aufgrund der Puffer-

wirkung des Carbonats gegenüber freien Säuren die pH-Werte im Substrat zwischen 7 und 8 bewegen.

pH-Wert-Bestimmungen liefern in solchen Fällen über die Carbonatverteilung hinaus für die pedologische und stratigraphische Beurteilung des betreffenden Materials keinerlei zusätzliche Information.

Die Brauchbarkeit einer pH-Wert-Bestimmung bei carbonathaltigen Proben wird noch dadurch zusätzlich eingeschränkt, daß die ermittelten Werte nicht immer denen des Substrats entsprechen. Der pH-Wert ist stark von der  $\text{Ca}^{2+}$ -Aktivität in der Suspension und dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der umgebenden Atmosphäre (z.B. Laborluft) abhängig (vgl. E. SCHLICHTING & H. P. BLUME 1966). So können an carbonathaltigen Proben pH-Werte zwischen 6 und 9 bestimmt werden.

Die Aussagemöglichkeiten einer pH-Wert-Bestimmung in carbonatfreiem fossilen Bodenmaterial sind zwar größer, sie sind jedoch ebenfalls beschränkt, da die ermittelten Werte nur die momentan vorliegenden Aciditätsverhältnisse widerspiegeln und nicht die zur Zeit der Bildung des Materials. Wie W. FRITZ (1968) ausführt, können die pH-Werte nicht in dem Maße verwertbare Kriterien liefern, wie es zuvor K. METZGER (1968) gefordert hat (vgl. hierzu auch die Ausführungen von K. BRUNNACKER 1970).

Ein typisches in diesen Zusammenhang passendes Beispiel sei hier erlaubt:

Die fossilen warmzeitlichen Parabraunerden in den Lössaufschlüssen Badens (sicherlich aber auch anderwärts) waren von Natur aus zweifellos saure Waldböden wie unsere rezenten Parabraunerden auch (vgl. F. HÄDRICH, 1966). Durch postgenetische (sekundäre) Carbonatinfiltration aus den jeweils hangenden Lösspartien wurde das Bodenmaterial wieder mit Carbonaten angereichert (ca. 1—2% der Feinerde). Heute also besteht daher kaum ein Unterschied in der Tiefenfunktion der pH-Werte solcher Lössaufschlüsse, und wenn er besteht, dann ist er rein zufälliger, durch die Versuchsbedingungen gesteuerter Natur.

Sollte es sich trotz aller geäußerten Bedenken in dem einen oder anderen Falle als vorteilhaft erweisen, die Aciditätsverhältnisse fossilen Bodenmaterials oder von Sedimenten zu kennzeichnen, dann empfiehlt sich eine elektrometrische pH-Bestimmung mit der Glaselektrode, und zwar mit einer 0,1-n-KCl-Lösung in einer Suspension mit einem Gewichtsverhältnis von Feinboden zu KCl-Lösung wie 1:2,5. Die Messung in KCl-Lösung gibt wegen der Austauscheffekte  $\text{K}^+$  gegen  $\text{H}^+$  Aufschluß über die potentielle Acidität, die noch am ehesten Aussagen über die Art der betreffenden Bodenbildung zuläßt als die Bestimmung in wässriger Suspension (aktuelle Acidität).

Die Arbeitsvorschrift entnehme man bei E. SCHLICHTING & H. P. BLUME (1966).

#### 4. Zur Bestimmung der Austauschkapazität (T-Wert)

Die Bestimmung der Austauschkapazität ist im Gegensatz zur Bestimmung des pH-Wertes und der Basensättigung (V-Wert)<sup>6</sup> bei allen Proben sinnvoll, die überhaupt kationenaustauschfähige Körper, wie Tonminerale und organische Substanz, enthalten, und zwar auch dann, wenn die Proben carbonathaltig sind.

Es bestehen aber hinsichtlich der Aussagefähigkeit der Bestimmung qualitative und quantitative Unterschiede zwischen der T-Wert-Bestimmung an der Feinerde und der Bestimmung an der angereicherten und gereinigten Tonsubstanz ( $< 2 \mu$ ).

##### 4.1 Die Bestimmung des T-Wertes an der Feinerde

läßt noch keine unmittelbaren Rückschlüsse auf die Art und die Menge der beteiligten Austauschkörper zu, sondern lediglich über deren Gesamtwirkung, z. B. im Hinblick auf potentielle Fruchtbarkeitseigenschaften von Bodenmaterial. Fragen der Bodenfruchtbarkeit spielen aber naturgemäß bei paläopedologischen und feinstratigraphischen Untersuchungen keine Rolle.

Eine erste Auskunft über die Art der beteiligten Austauschkörper bekommt man durch die kombinierte Bestimmung des T-Wertes der Feinerde ( $T_{\text{gesamt}}$ ) einerseits und der des anorganischen Anteils ( $T_{\text{anorg.}}$ ) an einer oxydierten Feinerde-Parallelprobe andererseits. Auf diese Weise läßt sich in befriedigender Weise die Austauschkapazität der organischen und der anorganischen Komponenten trennen:

$$T_{\text{org.}} = T_{\text{ges.}} - T_{\text{anorg.}}$$

Diese Auftrennung hat natürlich nur bei humushaltigen Proben Sinn. Im Bereich paläopedologischer Untersuchungen ist die Aussagefähigkeit dieser kombinierten Bestimmungsmethode allerdings sehr beschränkt, da die organische Substanz in fossilen Humuszonen postgenetisch stärkeren Abbau- und Umbauprozessen unterworfen war und ein Rückschluß auf den ursprünglichen Zustand aus dieser Sicht sehr erschwert ist.

##### 4.2 Bestimmung an der Tonfraktion

Schon nähere Auskunft über die Zusammensetzung der anorganischen Austauschkörper erhält man durch die Bestimmung des T-Wertes an der angereicherten und gereinigten Tonfraktion ( $< 2 \mu$ ). Diese Methode trägt vor allem zur Kennzeichnung der Tonmineralzusammensetzung bei und kann in Verbindung mit anderen Methoden zur Bestimmung des Ton-

<sup>6</sup> Bei carbonathaltigen Proben läßt die V-Wert-Bestimmung ebenfalls keine zusätzliche Aussage zu, da die Austauschkörper praktisch vollständig mit Alkali- und Erdalkalitionen abgesättigt sind.

mineralbestandes, wie z. B. der Differentialthermoanalyse und der Röntgenfeinstrukturuntersuchung (immer in Verbindung mit der Bestimmung am Ausgangsmaterial der fossilen Bodenbildung), Fragen der Tonmineralgenese und Tonmineralumwandlung lösen helfen.

Die Kenntnis der Tonmineralzusammensetzung kann evtl. Rückschlüsse auf die jeweiligen Bildungsbedingungen der fossilen Böden und letztlich auf die paläoklimatischen Verhältnisse des Bildungsraumes zulassen (vgl. A. BRONGER 1969).

### 4.3 Methodische Bemerkungen

Die z. Zt. immer noch gebräuchlichste und wohl auch genaueste, aber zeitraubende Methode der T-Wert-Bestimmung an der Feinerde oder der Tonfraktion geht auf A. MEHLICH (1948) zurück (vgl. auch E. SCHLICHTING & H. P. BLUME 1966).

In einem sog. Perkolationsverfahren werden je nach Tongehalt der Probe an 2—10 g Feinerde (bei reinem Ton 1—2 g) zunächst die sorbierten Kationen — die man als austauschbare Kationen einzeln bestimmen kann — durch  $Ba^{2+}$  ausgetauscht und anschließend das gerade eingetauschte  $Ba^{2+}$  durch  $Mg^{2+}$  wieder aus dem Sorptionskomplex ausgetrieben. Das ausgetriebene Barium, das in Milliäquivalenten angegeben, ein Maß für die gesamte Austauschkapazität darstellt, kann nun entweder gravimetrisch als  $BaSO_4$ <sup>7</sup> oder spektralphotometrisch bestimmt und in mval/100 g Feinerde bzw. Ton angegeben werden.

## 5. Die fraktionierte Eisenbestimmung

### 5.1 Vorbemerkungen

Eisen kann in kristallinen Gesteinen, Sedimenten und Böden in verschiedener Form vorliegen und bestimmt werden.

**Kristalline Gesteine** enthalten das Eisen entweder in silikatischer Bindung oder als sog. pyrogenes Oxid (Eisenerz). Man kann diese beiden Formen als „Primäreisen“ bezeichnen.

**Böden** enthalten neben Resten von Primäreisen in erster Linie sog. pedogenes Eisen, das als freies Eisen in Oxid- bzw. Oxidhydratform vorliegt und durch pedogenetische Prozesse aus dem Primäreisen hervorgegangen ist. Dieses pedogenetische Eisen kann man daher auch als „Sekundäreisen“ bezeichnen.

**Sedimente** können nun neben Anteilen von Primäreisen auch Sekundäreisen enthalten, das aus ehemaligen Böden im Einzugsbereich der Sedimente stammt und das damit aus diesen ehemaligen Böden über das Sediment den später aus diesem Sediment entstandenen Böden weitervererbt wird.

Bei carbonathaltigen Proben besser als  $BaCrO_4$ , da bei Fällung als Sulfat aus einer partiellen  $CaCO_3$ -Auflösung stammende Ca-Ionen als  $CaSO_4$  mitgefällt werden können.

Die Gesamtmenge von Primär- und Sekundäreisen in einer Bodenprobe, in einem Sediment oder einem kristallinen Gestein bezeichnet man als **Gesamteisen** ( $Fe_t$ ).

In der Paläopedologie interessiert vornehmlich der **Verwitterungsgrad** bzw. das Alter des jeweiligen Materials. Da nun im Zuge der Umwandlung des Mineralkörpers eine Verschiebung der Mengenanteile der verschiedenen Eisenfraktionen beobachtet werden kann, empfiehlt es sich, zu versuchen, für die Kennzeichnung des Verwitterungsgrades und des Alters von fossilen Böden diese Anteile im Mineralkörper von Boden und Ausgangsmaterial zu bestimmen und miteinander zu vergleichen<sup>8</sup>.

Bei derartigen Untersuchungen genügt es m. E. völlig, jeweils das Gesamteisen und das Sekundäreisen zu bestimmen. Eine Auftrennung des Primäreisens in silikatisch gebundenes und pyrogenes Fe interessiert in diesem Zusammenhang weniger, ebenso eine weitere Fraktionierung des Sekundäreisens, wie noch gezeigt werden wird.

## 5.2 Methodische Bemerkungen

### 5.21 Das oxalatlösliche Eisen ( $Fe_o$ )

Bei der Untersuchung rezenter Böden und der in ihnen ablaufenden Prozesse hat sich neben der Bestimmung der pedogenen Eisenoxide (Sekundäreisen) auch die Ermittlung ihrer mobilen Anteile bewährt. Die mobilen Anteile bestehen aus jungen röntgenamorphen, d. h. noch nicht kristallisierten Formen. Nach einer Methode von O. TAMM (1922), die von U. SCHWERTMANN (1964) modifiziert wurde (vgl. auch E. SCHLICHTING & H. P. BLUME 1966), läßt sich der mobile Anteil des Fe mit einer oxalsauren  $NH_4$ -Oxalat-Extraktion — daher  $Fe_o$  — unter Lichtabschluß bestimmen.

Da sich das amorphe Eisenoxid, das bei der Verwitterung ständig neu entsteht, durch Alterung in den kristallinen Zustand umwandelt, kann man theoretisch aus dem Mengenverhältnis von  $Fe_o$  zum Sekundäreisen auf das relative Alter von Böden schließen, sofern die zu vergleichenden Böden aus demselben Ausgangsmaterial stammen und unter ähnlichem Klima gebildet wurden. Da es sich nun bei den meisten Paläoböden um Bildungen hohen Alters handelt, dürfte der Anteil an  $Fe_o$  gering sein, vorausgesetzt, die Verwitterung ist schon seit langem zum Stillstand gekommen. Letztwarmzeitliche Paläoböden dürften sich dann eigentlich von vorletztwarmzeitlichen im oben genannten Mengenverhältnis kaum unterscheiden. Das gilt besonders für die sekundär aufgekalkten Paläoböden von Lößaufschlüssen, in denen wegen des hohen pH-Wertes günstige Alterungsbedingungen für die amorphen Oxide bestanden (P. SCHACHTSCHABEL & G. HEINEMANN 1964).

<sup>8</sup> Nach Fertigstellung des Manuskriptes erreichte den Verf. eine Arbeit von K. BRUNNACKER (1970), die die Bedeutung dieses methodischen Weges unterstreicht.

Die in den Rohlössen bestimmten Anteile an amorphen Fe-Oxiden ( $Fe_o$ ) dürften in Wirklichkeit wohl auch kaum dem Vorhandensein solcher Oxide zu verdanken sein, da ja in dem hochcarbonathaltigen Milieu amorphe Oxide kaum beständig wären und auch kaum neu entstehen könnten. Daher wird geschlossen, daß die bestimmten Mengen entweder doch mitbestimmte kristallisierte Anteile darstellen oder aber im sauren Milieu des Extraktes Fe aus carbonatischer Bindung, z. B. aus *Ankerit*, mit in die Bestimmung eingeht, was wahrscheinlicher ist.

## 5.22 Zur Bestimmung des pedogenen Eisens (Sekundäreisens, $Fe_d$ )

Nach einer Methode von O. P. MEHRA & M. L. JACKSON (1960) (vgl. auch U. SCHWERTMANN 1964 und E. SCHLICHTING & H. P. BLUME 1966) läßt sich das pedogene Eisen mittels einer wiederholten Na-Dithionit-Na-Citrat-Extraktion bestimmen, weswegen allgemein auch von  $Fe_d$  (Dithionit-Fe) gesprochen wird.

Die einfache Gleichsetzung  $Fe_d = \text{pedogenes Eisen} = \text{Sekundäreisen}$  ist strenggenommen nur für Böden richtig, deren Ausgangsgesteine folgende Bedingungen erfüllen:

a) Sie sollten möglichst kein Eisen in oxidischer Bindung enthalten, wie es häufig bei Sedimentgesteinen der Fall ist (sedimentogene Oxide). W. E. BLUM (1968) konnte mittels des Dithionit-Citrat-Extraktes erhebliche Mengen an  $Fe_d$  aus Carbonatgesteinen eluieren, was beweist, daß mit dieser Methode nicht bei allen Substraten pedogene Oxide bestimmt werden können.

b) Das Bodenmaterial oder das Sediment sollten möglichst wenig organische Substanz und wenig Ton enthalten; denn die an Tonminerale und Humus austauschbar gebundenen Fe-Ionen können u. U. mitbestimmt werden.

Aus diesen wenigen Bemerkungen ist zu erkennen, daß die  $Fe_d$ -Bestimmung gerade bei carbonathaltigen Böden aus Sedimentgesteinen und bei carbonathaltigen Sedimentgesteinen nicht nur das pedogene Eisen (Sekundäreisen) erfaßt, sondern darüber hinaus mehr oder weniger unkontrollierbare Anteile sedimentogener Oxide einbezieht. Wäre dies nicht der Fall, dann dürften z. B. im würmzeitlichen Löß nicht solch große Mengen an  $Fe_d$  (28,56% vom  $Fe_t$  im Mittel) bestimmbar gewesen sein. Eine rezente Verwitterung silikatischer Minerale und damit eine Fe-Freisetzung und Oxidproduktion im Carbonatmilieu des Löß als Alternative für die Lieferung dieser Mengen ist ziemlich ausgeschlossen (vgl. Tab. 5).

## 5.23 Zur Bestimmung des Gesamteisens ( $Fe_e$ )

Um die Gesamt mengen des Eisens in Böden und Gesteinen zu erfassen, bedarf es einer Methode, die es erlaubt, auch das Primäreisen mit einzubeziehen. Im Rahmen der Bauschanalyse sind der HF-Auflösung oder die Alkalicarbonatschmelze gebräuchlich. K. BRUNNACKER (1970) entschied sich für die Bestimmung des Gesamteisens mittels HCl-Auflösung.

z u g . Es fehlt jedoch leider der Hinweis auf die Ausgangskonzentration der Säure. Der Verfasser hat in einem Test einige Proben aus Lössen und fossilen Lößlehmen einer vergleichenden Gesamteisenbestimmung mit der Alkalicarbonatschmelze und mit konzentrierter HCl unterzogen. Es hat sich dabei gezeigt, daß bei der Schmelze eine Tendenz zu höheren  $Fe_t$ -Werten besteht. Der Verfasser entschied sich daher bei der Bestimmung des Gesamteisens an ausgewählten Proben der schon genannten Lößaufschlüsse für die technisch weniger aufwendige und ungefährlichere Alkalicarbonatschmelze (vgl. H. J. FIEDLER 1965, JANDER-BLASIUS 1965 und R. V. OLSON 1965).

### 5.231 Arbeitsvorschrift für die Alkalicarbonatschmelze

1 g gemahlene lufttrockene Feinbodens werden in Platintiegel (Nickeltiegel genügen notfalls auch) eingewogen und mit 10 g des Aufschlußmittels ( $Na_2CO_3$  und  $K_2CO_3$  p. A., wasserfrei, im Verhältnis 1:1) vermischt.

Der Tiegel wird verschlossen und solange erhitzt, bis der Inhalt geschmolzen und die  $CO_2$ -Entwicklung in der Schmelze aufgehört hat. Danach erhitzt man noch weitere 30 Minuten lang und schreckt dann den Tiegel mit Inhalt durch Eintauchen in kaltes dest. Wasser ab, um ein besseres Lösen des Schmelzkuchens zu erreichen. Man läßt über Nacht stehen und löst dann erst die Schmelze quantitativ aus dem Tiegel.

Danach fügt man sehr langsam ( $CO_2$ -Entwicklung!) ca. 25 ml konz. HCl unter Rühren bis zu stark saurer Reaktion hinzu und dampft zur Trockne ein.

Der Trockenrückstand wird mit ca. 25 ml konz. HCl aufgenommen, auf ca. 150 ml mit dest. Wasser verdünnt, kurz aufgekocht, bis sich die Metallchloride wieder gelöst haben, durch Weißbandfilter in 500-ml-Meßkolben filtriert und gut nachgewaschen. Die zuvor ausgefallene Kieselsäure bleibt auf dem Filter quantitativ zurück.

Ob es sich nun um die Bestimmung des Gesamteisens oder um die der einzelnen Fraktionen handelt (Abschn. 5.21 und 5.22), sie geschieht am zweckmäßigsten kolorimetrisch durch Messung (Eichkurve!) der Intensität einer durch die Reaktion von  $Fe^{3+}$  mit Sulfosalicylsäure hervorgerufenen Gelbfärbung (vgl. M. ZIMMERMANN 1954 und E. SCHLICHTING & H. P. BLUME 1966). Je nach geschätztem Fe-Gehalt werden 2—10 ml des jeweiligen Filtrats in 250-ml-Meßkolben pipettiert, verdünnt und nach Zusatz von 2 ml Sulfosalicylsäure und 2 ml Ammoniumpersulfat mit einem geringen Überschuß (ca. 0,5 ml) von  $NH_4OH$  bis zur Gelbfärbung titriert.

Es hat sich bei nadelanalytischen Untersuchungen im Institut für Bodenkunde an der Universität Freiburg i. Br. jedoch herausgestellt, daß die Reaktion mit der Sulfosalicylsäure bei der Anfärbung nicht so eisenspezifisch ist, wie allgemein angenommen wird, sondern daß die Farbreaktion durch Mangan positiv beeinflusst wird. Bei Nadelanalysen wirkt sich diese Beeinflussung besonders stark aus, da die Manganspiegelwerte in den Nadeln diejenigen des Eisens i. d. R. bei weitem übersteigen, während in Lössen und in den daraus hervorgegangenen Böden die Fe-Gehalte gegenüber den Mn-Gehalten um das Zwanzig- bis Dreißigfache höher liegen (vgl. Tab. 4).

Aus diesem Grunde wird seit einiger Zeit die Sulfosalicylsäure bei der Fe-Bestimmung im Rahmen der Nadelanalyse nicht mehr verwandt. Als Farbkomplexbildner wird nach H. BARON (1955) in diesen Fällen vielmehr  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl benutzt, wobei das Mangan nicht mehr stört.

Um diesen möglichen Störeinfluß des Mangans in den hier zur Diskussion stehenden Substraten bei Verwendung von Sulfosalicylsäure für die Fe-Bestimmung nachzugehen, wurde eine Auswahl von Proben nach beiden Anfärbemethoden untersucht und darüber hinaus auch die jeweils aufgeschlossenen Mangananteile bestimmt. Die Ergebnisse dieses Tests sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

in mg/100 g Feinboden

Symbol	Mn <sub>d</sub>	Fe <sub>d</sub> *	Fe <sub>d</sub> **	Mn <sub>t</sub>	Fe <sub>t</sub> *	Fe <sub>t</sub>
BI 2	13,1	413	n. b.	50,0	1690	1450
BI 2	25,0	435	451	42,5	1600	1475
C	50,6	1638	1400	67,5	3300	3000
C/E	41,9	2376	2238	65,0	4400	4300
F II	30,0	906	963	47,5	2375	2800
G II 1	61,2	1425	1213	85,0	3080	2150

Sulfosalicylsäure —  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl

Die Symbole haben nach O. KHODARY-EISSA (1968) folgende Bedeutung:

- BI 2 = Jüngerer Löß (W)
- C = Obere VLZ (R/W)
- E = Mittlere VLZ (M/R)
- F II = Älterer Löß 2
- G II 1 = Untere VLZ (G/M ?)

Die Werte in Tabelle 4 verdeutlichen, daß auch trotz relativ geringer Mn-Extraktionsraten doch eine gewisse positive Beeinflussung der Fe-Raten durch Sulfosalicylsäure besteht. Die Erhöhung der Fe-Werte gegenüber der Anfärbung mittels  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl ist i. a. bei den Proben am größten, die auch die höchsten Mn-Gehalte aufweisen.

### 5.3 Zur fraktionierten Eisenbestimmung an ausgewählten Proben aus Lößaufschlüssen von Bötzingen a. K.

In der Tabelle 5 sind die Ergebnisse der fraktionierten Eisenbestimmung ausgewählter Proben aufgeführt, und zwar in den a-Spalten die Anteile am Feinboden und in den b-Spalten die Daten umgerechnet auf carbonatfreien Feinboden. Erst diese Umrechnung gestattet festzustellen, ob und in welchem Ausmaß in den Paläoböden gegenüber den jeweiligen Ausgangssubstraten durch bodenbildende Prozesse eine Mineralumwandlung und damit relative Fe-Anreicherung erfolgte (vgl. hierzu auch Abb. 2).

Um die Verteilung der einzelnen Fe-Fractionen in den unterschiedlichen Substraten deutlicher zum Ausdruck zu bringen, wurden in Tabelle 5 außerdem die prozentualen Anteile von  $Fe_d$  und  $Fe_o$  am Gesamteisen ( $Fe_t$ ) bzw. die Anteile von  $Fe_o$  am Dithioniteisen ( $Fe_d$ ) dargestellt.

Im ganzen besteht die Tabelle 5 aber nur aus einer Aufstellung noch recht unanschaulicher Wertegruppen. Aus diesem Grunde wurden daher —

Tabelle 5

Ergebnisse der fraktionierten Eisenbestimmung ausgewählter Proben aus Lößaufschlüssen von Bötzingen a.K. (vgl. Khodary-Eissa, 0.1968)

Symbol	Tiefe m	Anteile in mg/100g Feinboden						$Fe_t$	$Fe_o$	$Fe_o$
		$Fe_t$		$Fe_d$		$Fe_o$		in % v. $Fe_t$	in % v. $Fe_t$	in % von $Fe_d$
		a	b	a	b	a	b			
BI2	1,0-1,2	1525	2359	400	618	61	94	26,23	4,02	15,33
"	1,2-1,4	1515	2272	416	624	97	145	27,46	6,40	23,30
"	1,4-1,6	1690	2596	413	634	114	175	24,41	6,73	27,59
"	1,8-2,0	1615	2459	419	638	80	121	25,93	4,92	18,98
"	2,0-2,2	1600	2392	435	650	64	95	27,19	3,99	14,67
" 3	2,6-2,8	1675	2528	463	698	63	94	27,62	3,73	13,51
" 4	2,8-3,0	1625	2429	450	673	63	93	27,69	3,85	13,89
"	3,0-3,2	1600	2397	481	721	68	101	30,81	4,22	14,02
BII1	3,4-3,8	1650	2471	408	609	83	124	24,62	5,00	20,31
" 2	3,8-4,0	1675	2483	481	714	73	108	28,73	4,33	15,06
"	4,0-4,2	1465	2254	481	643	58	88	32,85	3,92	11,95
" 3	4,4-4,6	1515	2355	344	535	78	121	22,69	5,12	22,54
BIII	4,8-5,0	1500	2410	418	671	44	70	27,83	2,92	10,49
"	5,0-5,2	1565	2484	406	645	40	64	25,96	2,55	9,84
"	5,2-5,4	1550	2476	475	759	61	98	30,65	3,95	12,91
"	5,4-5,6	1675	2673	456	743	69	110	27,24	4,11	15,08
"	5,6-5,8	1650	2653	431	693	54	87	26,14	3,26	12,47
"	5,8-6,0	1525	2453	369	593	118	189	24,18	7,20	31,94
BIV1	6,0-6,2	1625	2597	516	825	104	166	31,77	6,39	20,10
"	6,2-6,4	1740	2737	506	796	63	98	29,10	3,59	12,34
"	6,6-6,8	1715	2634	544	835	143	219	31,71	8,31	26,20
" 2	6,8-7,0	1750	2662	575	875	108	164	32,86	6,14	18,70
"	7,0-7,2	1945	2822	481	698	130	189	24,75	6,68	27,01
"	7,2-7,4	2225	3219	725	1049	148	213	32,58	6,63	20,34
"	7,4-7,6	2090	3018	744	1074	145	209	35,59	6,94	19,49
" 3	7,6-7,8	1765	2625	516	768	88	130	29,25	4,96	16,95
"	8,2-8,4	1725	2634	406	620	80	122	23,55	4,64	19,69
"	8,4-8,6	1625	2521	466	724	83	128	28,69	5,08	17,69
"	8,8-9,0	1540	2393	438	680	85	132	28,41	5,52	19,43
BV	9,0-9,2	1650	2586	500	784	110	172	30,30	6,67	22,00
BVI	9,6-9,8	1925	2886	544	815	153	229	28,25	7,22	28,04
BVII1	10,2-10,4	1865	2783	606	905	123	183	32,51	6,57	20,20
BVII2	10,6-10,8	1800	2747	456	710	130	198	25,35	7,22	28,49
BVII3	11,0-11,2	1825	2794	625	957	65	100	34,25	3,56	10,40
BVII4	11,4-11,6	1625	2596	550	877	58	92	33,85	3,54	10,45
BVII5	11,8-12,0	1800	2764	588	902	70	108	32,64	3,89	11,21
C	12,6-12,8	3230	3234	1413	1414	240	240	43,73	7,43	16,99
C	8,2-8,4	3300	3303	1638	1639	205	205	49,62	6,21	12,52
"	8,4-8,6	3150	3160	1550	1555	173	173	49,21	5,48	11,13
C/E	8,6-8,8	4400	4431	2338	2354	228	229	53,13	5,17	9,72
E	8,8-9,0	2700	3453	1456	1862	163	208	53,94	6,02	11,16
FI	9,0-9,2	1950	2975	956	1459	98	149	49,04	5,00	10,20
"	9,2-9,4	2140	3126	938	1369	95	139	43,81	4,44	10,13
FII	9,4-9,6	2375	3190	906	1217	123	165	38,16	5,16	13,52
"	9,6-9,8	2575	3431	988	1316	110	147	38,35	4,27	11,14

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Symbol	Tiefe m	Anteile in mg/100g Feinboden						Fe <sub>d</sub> in % v. Fe <sub>t</sub>	Fe <sub>o</sub> in % v. Fe <sub>t</sub>	Fe <sub>o</sub> in % v. Fe <sub>d</sub>
		Fe <sub>t</sub>		Fe <sub>d</sub>		Fe <sub>o</sub>				
		a	b	a	b	a	b			
GI2	10,0-10,2	2700	2863	1081	1147	156	166	40.05	5.79	14.45
GIII1	10,6-10,8	2550	2631	1194	1232	154	159	46.82	6.03	12.88
"	10,8-11,0	2780	2846	1281	1312	156	160	46.09	5.62	12.20
"	11,0-11,2	3080	3122	1425	1444	198	200	46.27	6.41	13.86
"	11,2-11,4	3200	3223	1344	1353	140	141	41.99	4.38	10.42
HII	2,6- 2,8	2000	2382	981	1169	103	122	49.07	5.13	10.45
HIII	3,0- 3,2	2025	2579	788	1003	88	111	38.89	4.32	11.11
"	3,6- 3,8	2075	2744	783	1033	43	56	37.71	2.05	5.43
"	4,0- 4,2	2000	2682	733	982	41	55	36.63	2.07	5.64
"	4,4- 4,6	1325	1791	625	845	71	96	47.17	5.38	11.41
D	11,8-12,0	1990	3038	788	1202	115	176	39.57	5.78	14.60
E	12,0-12,2	4400	4505	1963	2009	260	266	44.60	5.91	13.25
"	12,2-12,4	4250	4334	2088	2129	255	260	49.12	6.00	12.22
F	12,4-12,6	1675	2811	719	1206	70	118	42.91	4.18	9.74
M	4,3- 4,5	1390	2577	325	602	30	56	23.38	2.16	9.23

Die Symbole und Tiefenangaben entsprechen denen in der Arbeit Khodary-Eissa, 1968.

Die Proben stammen aus verschiedenen Aufschlüssen, daher die wechselnden Tiefenangaben.

BI - BVII = Jüngerer Löß (Würmlöß)

C = Obere Verlehmungszone (Riß/Würm)

D = Älterer Löß 1 (Riß)

E = Mittlere Verlehmungszone (Mindel/Riß)

F = Älterer Löß 2 (Mindel)

G = Untere Verlehmungszone (Günz/Mindel ?)

H = Älterer Löß 3 (Günz ?)

M = Jüngerer Löß (C<sub>ca</sub>-Horizont der Verbraunungszone)

a = Bestimmung am carbonathaltigen Feinboden

b = Bestimmung am carbonatfreien Feinboden (errechnet aus a)

wie in Tabelle 6 dargestellt — die arithmetischen Mittel der prozentualen Anteile der verschiedenen Eisenfraktionen für die verschiedenen Substrate berechnet. Außerdem wurden die mittleren Fehler angegeben, und zwar mit einem Vermerk bezüglich der Signifikanz der Unterschiede in den Mittelwerten und damit der Wertegruppen.

Die in den Abschnitten 5.21 und 5.22 aus theoretischen Erwägungen abgeleiteten Einschränkungen in der Anwendbarkeit bzw. Aussagefähigkeit der Methoden der fraktionierten Eisenbestimmungen wollen wir einmal am praktischen Beispiel anhand der Tabelle 6 diskutieren. Wir sehen, daß

die Mittelwerte der prozentualen Anteile des  $Fe_0$  am Gesamteisen sich nicht oder nur kaum signifikant unterscheiden. Das spricht für eine bei allen Substraten gleichmäßige Lösungsrate des  $Fe_0$  bezogen auf  $Fe_t$  trotz wechselnder  $Fe_a$ -Lösungsraten, wie aus dem mittleren und oberen Abschnitt der Tabelle 6 ersichtlich ist. Danach unterscheiden sich die Mittelwerte der  $Fe_a$ -Lösungsrate bezogen auf das Gesamteisen für die einzelnen Substrate signifikant bis sehr hoch signifikant. Die gleichmäßige Lösungsrate des  $Fe_0$  muß — wie bereits angedeutet — aus einer teilweisen Lösung bereits kristallisierter Oxide (im Falle der Verlehmungszone und teilweise auch der Lössen), aber auch aus einer Fe-Freisetzung aus carbonatischer Bindung (nur bei den Lössen!) erklärt werden.

Diese Tendenz in den Ergebnissen allein läßt das Konzept der Oxalatmethode als einer Methode zur Bestimmung der amorphen, d.h. noch nicht gealterten, Fe-Oxide zumindest für das vorliegende Material als wenig geeignet erscheinen.

Die  $Fe_a$ -Lösungsrate, bezogen auf das Gesamteisen, erhöht sich vom Würmlöß über die Älteren Lössen hin zu den Verlehmungszonen, wobei sich die Mittelwerte mit 28,56 % bzw. 41,94 % und 47,05 % signifikant bis sehr hoch signifikant unterscheiden. Es handelt sich aber bei den drei Substraten keineswegs nur um das sog. pedogene Eisen, das als  $Fe_a$  bestimmt wurde, sondern in diesen Werten summieren sich Anteile von pedogenem Eisen und sedimentogenem Eisen in Oxidform. Wäre dies nicht der Fall, dann läge der mittlere Prozentsatz bei den Lössen mit 28,56 % und 41,94 % nicht so hoch, da bei ihnen eine Bodenbildung im Sinne einer Mineralumwandlung nach Entcarbonatisierung und Verlehmung nicht unterstellt werden kann. Diese Substrate müssen vielmehr ihren hohen  $Fe_a$ -Gehalt a priori besessen haben.

Man muß sich also jederzeit darüber im klaren sein, daß mittels der Dithionit-Methode bei Lössen niemals der pedogene Anteil der Fe-Oxide bestimmt werden kann, selbst in den Verlehmungszonen nicht; denn auch hier bestimmt man den sedimentogenen Anteil mit.

Um einen Überblick über das Ausmaß der Bodenbildung, d.h. der Mineralumwandlung, zu erhalten, wurden in Abb. 2 die Durchschnittswerte aller drei Eisenfraktionen aus den Paläoböden denen aus den jeweils zugehörigen Lössen gegenübergestellt. Die Durchschnittswerte wurden aus den auf carbonatfreien Feinboden umgerechneten Werten der Tabelle 5 gebildet. Darüber hinaus wurde auch der prozentuale Zuwachs an Eisen der Verlehmungszonen gegenüber den Lössen angegeben.

Wie die Abb. 2 zeigt, verzeichnen die Paläoböden in allen drei Eisenfraktionen eine deutliche Zunahme der Werte gegenüber dem jeweiligen Ausgangssubstrat. Diese Zunahme dürfte einerseits durch die relative Fe-

Tabelle 6

Mittelwerte der prozentualen Anteile der Fraktionen  $Fe_d$  und  $Fe_o$  am Gesamteisen sowie  $Fe_o$  am Dithioniteisen, mittlerer Fehler und Angaben bezüglich der Signifikanz der Unterschiede der Mittelwerte in den Mittelwerten

Fe <sub>d</sub> in % von Fe <sub>t</sub>				
Substrat	n	$\bar{x}$	S $\bar{x}$	d
Wümlöß	37	28,56( $\bar{x}_1$ )	±0,5755	$\bar{x}_2 - \bar{x}_1 = 13,38^{***}$
Ältere Löss	11	41,94( $\bar{x}_2$ )	±1,4178	$\bar{x}_3 - \bar{x}_1 = 18,49^{***}$
Verlehmungszonen	12	47,05( $\bar{x}_3$ )	±1,2098	$\bar{x}_3 - \bar{x}_2 = 5,11^*$
Fe <sub>o</sub> in % von Fe <sub>t</sub>				
Wümlöß	37	5,06( $\bar{x}_1$ )	±0,2636	$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0,7200$ (n.s.)
Ältere Löss	11	4,34( $\bar{x}_2$ )	±0,3732	$\bar{x}_3 - \bar{x}_1 = 0,8100$ (n.s.)
Verlehmungszonen	12	5,87( $\bar{x}_3$ )	±0,3830	$\bar{x}_3 - \bar{x}_2 = 1,53^*$
Fe <sub>o</sub> in % von Fe <sub>d</sub>				
Wümlöß	37	17,91( $\bar{x}_1$ )	±0,9244	$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 7,60^{***}$
Ältere Löss	11	10,31( $\bar{x}_2$ )	±0,8380	$\bar{x}_1 - \bar{x}_3 = 5,34^{***}$
Verlehmungszonen	12	12,57( $\bar{x}_3$ )	±0,5665	$\bar{x}_3 - \bar{x}_2 = 2,26^*$

n = Probenanzahl;  $\bar{x}$  = Mittelwert(arithm.); S $\bar{x}$  = mittlerer Fehler

d = Differenz zweier arithmetischer Mittel

\* = diese Differenz liegt zwischen der 5%- und der 1%-Signifikanzschwelle und ist somit signifikant.

\*\*\* = diese Differenz liegt oberhalb der 0,1%-Signifikanzschwelle und ist damit sehr hoch signifikant.

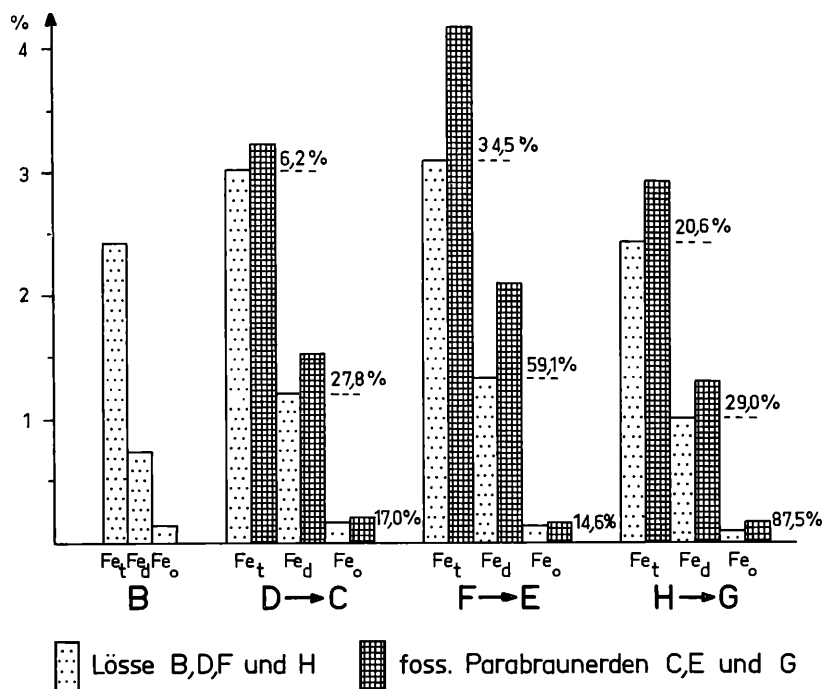


Abb. 2. Mittlere Fe<sub>t</sub>-, Fe<sub>d</sub>- und Fe<sub>o</sub>-Gehalte der verschiedenen Substrate aus den Lößaufschlüssen Bötzingen a.K. und der pedogenetisch bedingte mittlere prozentuale Zuwachs dieser Stoffe in den Paläoböden gegenüber den zugehörigen Lössen.

Anreicherung im Zuge der Mineralumwandlung bei der Verwitterung hervorgerufen sein, andererseits zu einem erheblichen Anteil durch Eisenzufuhr aus den hangenden, heute nicht mehr existenten — weil abgetragenen — Oberböden im Zusammenhang mit Prozessen der Tonverlagerung. Es kann wohl mit Recht behauptet werden, daß die Zunahme an Gesamt- und Dithioniteisen beim Vergleich von Lössen und zugehörigen Paläoböden um so größer sein muß, je intensiver die Bodenbildung und Tonverlagerung, mit der die Eisenverlagerung gekoppelt war, abgelaufen ist bzw. je länger die Bodenbildungsphase gedauert hat.

Bei der Bodenbildung E aus F-Löß ist die Zunahme an Gesamteisen (34,5%), Dithioniteisen (59,1%) und Oxalateisen (14,6%) am größten, verglichen mit den beiden anderen Paläoböden und den zugehörigen Lössen. Die Verlehmungszone E galt ja auch bei O. KHODARY-EISSA (1968) nach gelände-

morphologischen Beobachtungen und wegen des hier verzeichneten höchsten Tongehaltes aller Proben aus seinen Aufschlüssen als die am stärksten ausgebildete, obwohl nur noch ein geringer Rest von 40 cm Mächtigkeit erhalten blieb.

Die Zunahme der Werte von D nach C ist am geringsten, wonach auch die Intensität der Bodenbildung hier am schwächsten eingeschätzt werden muß.

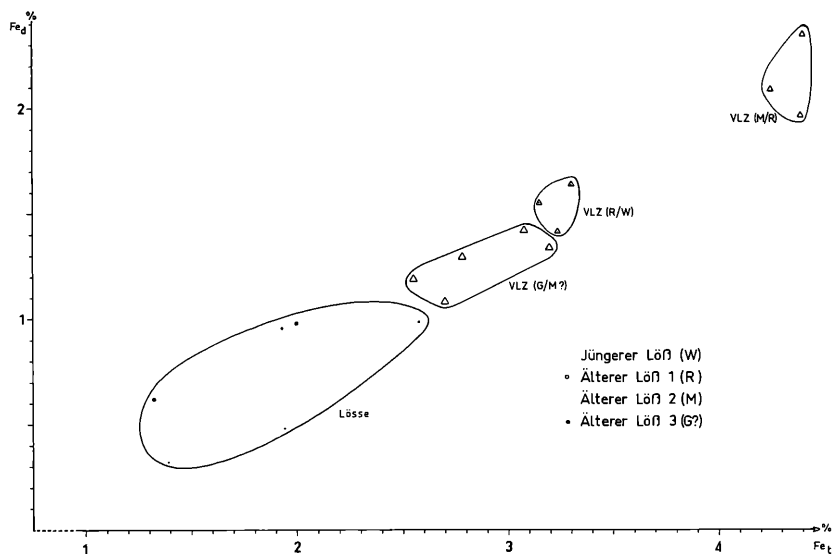


Abb. 3. Beziehungen zwischen  $Fe_d$  und  $Fe_t$  für die verschiedenen Substrate aus den Lößaufschlüssen Bötzingen a. K. (es sind die a-Werte aus Tab. 5 dargestellt).

Mit Abb. 3 werden die Beziehungen zwischen dem dithionitlöslichen Eisen und dem Gesamteisen für alle aus den Aufschlüssen von Bötzingen a. K. untersuchten Proben dargestellt. Es ergeben sich hierbei für die einzelnen Substrate typische Streuungsbereiche, wobei die relativ geringe Streuung der zahlreichen Werte für den Würmlöß auffällt. Dies ist natürlich nur aus der homogenen Zusammensetzung des Würmlösses zu verstehen. Wenn die Streuung der Werte bei den Proben aus den Verlehmungszonen größer erscheint, so hat das zweierlei Ursachen. Zum einen sind auch Proben aus Übergangshorizonten von den Lössen in die Verlehmungszonen in die Untersuchungen einbezogen worden, und zum anderen handelt es sich um gewisse unvermeidliche Analysenfehler, die um so größer werden, je eisen-

haltiger die Materialien sind, weil bei der Kolorimetrie dann immer kleinere Extraktmengen angefärbt werden müssen (hohe Multiplikationsfaktoren bei der Umrechnung auf 100 g Trockensubstanz).

Diese Ergebnisse können natürlich nur erste Orientierungsmarken setzen, und mit ihrer Diskussion sollte nur eine Möglichkeit aufgezeigt werden, wie der Lösung paläopedologischer Probleme, z. B. der Frage der Intensität der Bodenbildung, und damit auch der Frage nach den Entstehungsbedingungen näherzukommen ist. Dabei können auch Methoden zur Anwendung kommen, die eigentlich für die Beurteilung rezenter bodenbildender Prozesse konzipiert wurden. Auch für eine größere Sicherheit in der Parallelisierung von Straten benachbarter Aufschlüsse dürften damit Anhaltspunkte gefunden sein.

## 6. Zur Bestimmung der organischen Substanz

### 6.1 Vorbemerkungen

Nahezu alle pleistozänen Sedimente und Paläoböden enthalten Spuren oder größere Mengen organischer Substanz, die allerdings heute meist nicht mehr in der ursprünglichen Form vorliegt. Oft handelt es sich um Wurzelreste, um Holzkohle oder um Reste echter Huminstoffe, z. B. in fossilen Humuszonen. Häufig handelt es sich aber um Zeugen einer intensiven rezenten Bewurzelung, z. B. bei tiefgründig durchwurzelbaren Lössen<sup>9</sup>. Bei der Bestimmung der organischen Substanz sollte aus diesen Gründen auf eine Umrechnung des C-Gehaltes in Humus mittels bekannter empirischer Faktoren verzichtet werden.

Es darf auch nicht unberücksichtigt bleiben, daß wegen der methodisch bedingten Fehler in der Serienanalyse der C-Gehalt nur annähernd genau bestimmt werden kann. Alle Bestimmungen von „C“, „Humus“ und „Organischer Substanz“ sind bei fossilem Material mit um so größeren Fehlern behaftet, je geringer der Gehalt an solchen Stoffen ist (vgl. auch Abschn. 6.22).

### 6.2 Methoden

#### 6.21 Der Glühverlust

Mag die Bestimmung des Glühverlustes auch gewisse Unterschiede in den Eigenschaften verschiedener Substrate widerspiegeln, so ist es doch entschieden abzulehnen, aus dem Glühverlust generell, d. h. bei allen Arten von Proben, eine quantitative Aussage über den Gehalt an organischer Substanz zu treffen. Es ist allgemein hinreichend bekannt, daß in den Glühverlusten die Effekte aller möglichen anderen, in dem gewählten Temperaturbereich

<sup>9</sup> In frisch angeschnittenen Lößgruben konnte der Verf. rezente Wurzeln bis in Tiefen von mehr als 8 m beobachten.

flüchtigen Stoffe mit eingehen. Aus diesem Grunde gehört die Bestimmung des Glühverlustes zu den Methoden, die in Zukunft aus der Liste der möglichen Methoden gestrichen werden sollten.

### 6.22 Die „trockene Verbrennung“ mit anschließender konduktometrischer Bestimmung des C-Gehaltes

Bei dieser Methode wird je nach Humusgehalt (Schätzung) eine Menge von 0,1 bis 2 g absolut trockenen, gemahlene Feinbodens im Sauerstoffstrom bei 1000°C verbrannt und das gebildete CO<sub>2</sub> — wie bei der konduktometrischen Gesamtcarbonatbestimmung — in einem Gasanalysegerät in Natronlauge eingeleitet, die proportional zur CO<sub>2</sub>-Menge die Leitfähigkeit ändert. Nach entsprechender Kalibrierung der Anlage mit reinem Kohlenstoff läßt sich der C-Gehalt der Einwaage direkt in Milligramm am Schreiber ablesen.

Diese Methode funktioniert zuverlässig bei carbonatfreien Proben, weil hier tatsächlich nur der Kohlenstoff der organischen Substanz erfaßt wird. Bei carbonathaltigen Proben wird zunächst der C-Anteil der Carbonatsubstanz mitbestimmt. Von diesem so ermittelten Gesamt-C muß der dem Carbonatgehalt der Probe entsprechende C-Anteil abgezogen werden. Für diesen Abzug legt man die gasvolumetrisch bestimmten Carbonatwerte zugrunde. Da ein solcher Rückgriff auf eine andere Methode das Fehlerrisiko in jedem Falle erhöht, kann es bei geringen Humus- und hohen Carbonatgehalten sowie positiv gelagertem Fehler der Gesamtcarbonatbestimmung häufiger vorkommen, daß durch zu hohen Abzug für den carbonatischen C-Anteil bei der konduktometrischen Bestimmung des organischen Kohlenstoffs ein negativer Wert ermittelt wird.

Aus diesem Grunde ist diese Methode nicht universell anwendbar, vor allem nicht bei Proben aus Lößaufschlüssen, weshalb die nachfolgend beschriebene Methode zu bevorzugen ist.

### 6.23 Die „nasse Verbrennung“ mittels Chromschwefelsäure und anschließende colorimetrische Bestimmung des C-Gehaltes

In der Bodenanalytik hat sich diese Methode sehr bewährt. Das als „Lichterfelder Methode“ in die Literatur eingegangene Aufschlußverfahren wurde bereits von zahlreichen Autoren auf seine Brauchbarkeit hin untersucht. Es wurden immer wieder neue geeignetere Versuchsbedingungen geprüft und daher auch diese Methode ständig abgewandelt (vgl. U. SPRINGER & J. KLEE 1954, H. RIEHM & B. ULRICH 1954 und W. HARRE 1968).

Der Kohlenstoff der Probe — 0,1 bis 2 g gemahlene Feinerde — wird durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und darin gelöstes Kaliumdichromat oxydiert, wobei eine dem Kohlenstoffgehalt äquivalente Menge Chrom von der Wertig-

keitsstufe 6 nach 3 reduziert wird. Die dabei gebildeten  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen bewirken eine charakteristische Farbänderung des Aufschlusses, die gegen eine Blindlösung im Filter- oder Spektralphotometer gemessen wird. Eine titrimetrische Bestimmung ist ebenfalls möglich, jedoch wesentlich zeitraubender und nicht genauer (vgl. W. HARRE 1968).

Obwohl theoretisch zahlreiche Störfaktoren die Aussagekraft dieser Methode einschränken müßten, hat sie sich doch als gut reproduzierbar und mit der Elementaranalyse vergleichbar erwiesen (vgl. E. SCHLICHTING & H. P. BLUME 1966). In erster Linie kommen mineralische Stoffe in oxydierbarer Form in Frage, die das Ergebnis der Analyse beeinflussen können, wie z. B.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ , oder in stark oxydierender Form, wie z. B.  $\text{MnO}_2$ , aber doch auch organische Stoffe, wenn sie außer C noch andere oxydable Elemente, wie z. B. N und S, oder C in bereits oxydierter Form enthalten.

Ungeachtet dieser Vielzahl an möglichen Fehlerquellen lassen sich mit dieser Methode glaubwürdige Ergebnisse erzielen, wie sie z. B. O. KHODARY-EISSA (1968) für seine Proben aus Lößaufschlüssen im Kaiserstuhl gewonnen hat.

So bestimmte er für die Lössen verschiedenen Alters an 117 Proben einen Mittelwert von 0,48% C mit einem mittleren Fehler  $S_{\bar{x}} = \pm 0,011\%$  und für die fossilen Parabraunerden einen Mittelwert von 0,27% C mit einem mittleren Fehler  $S_{\bar{x}} = \pm 0,019\%$  bei 17 Proben.

### Angeführte Schriften

- ALLISON, L. E., & MOODIE, C. D.: Carbonate. No. 91, S. 1397—96 in: *Methods of Soil Analysis, Part 2*, hrsg. v. Amer. Soc. of Agronomy — Agronomy, No. 9, Madison/Wisc. 1965.
- BARON, H.: Gemeinsame Extraktion und chemische Bestimmung des leichtlöslichen Anteils der Mikronährstoffe Bor, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän und Zink im Boden. — *Landwirtsch. Forsch.* VII, S. 82—89, Frankfurt a. M. 1955.
- BLUM, W. E.: Sedimentogene und pedogene Entwicklungsmerkmale von Böden auf Karbonatgestein — am Beispiel des südlichen Oberrheingrabens. — *Freiburger Bodenkdl. Abh.*, 1, Freiburg i. Br. 1968, 207 S.
- BRONGER, A.: Zur Klimageschichte des Quartärs von Südbaden auf bodengeographischer Grundlage. — *Peterm. Geogr. Mitt.*, 113, H. 2, S. 112—124, Gotha 1969.
- BRUNNACKER, K.: Bemerkungen zur Feinstgliederung und zum Kalkgehalt des Lösses. — *Eisz. u. Gegenw.*, 8, S. 107—115, Öhringen 1957.
- Kriterien zur relativen Datierung quartärer Paläoböden. — *Z. Geomorph.*, N. F., 14, H. 3, S. 354—360, Berlin und Stuttgart 1970.
- FIEDLER, H. J., & Mitarb.: *Die Untersuchung der Böden*. 2 Bde. Dresden und Leipzig 1964/65.

- GUENTHER, E.: Sedimentpetrographische Untersuchung von Lössen. Teil I: Methodische Grundlagen mit Erläuterungen an Profilen, Köln und Graz 1961, 91 S. (Fundamente, Monogr. z. Urgesch., Reihe B, 1).
- HÄDRICH, Fr.: Die Böden der Emmendinger Vorbergzone (Südliches Oberrhein-gebiet). — Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br., 56, S. 23—76, Freiburg i. Br. 1966.
- HARRE, W.: Die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in Böden nach dem Chromschwefelsäure-Verfahren. — Geol. Jb., 85, S. 407—434, Hannover 1968.
- JANDER, G., & BLASIUS, E.: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 5. Aufl., Stuttgart 1965, 463 S.
- KHODARY EISSA, O.: Feinstratigraphische und pedologische Untersuchungen an Lößaufschlüssen im Kaiserstuhl (Südbaden). — Freiburger Bodenkdl. Abh., 2, Freiburg i. Br. 1968, 298 S.
- KÖHN, M.: Bemerkungen zur mechanischen Bodenanalyse. III. Ein neuer Pipettapparat. — Z. Pflanzenern. Düng. Bodenkde., A 11, S. 50—54, Berlin 1928.
- KÖSTER, E.: Mechanische Gesteins- und Bodenanalyse. Leitfaden der Granulometrie und Morphometrie. München 1960, 171 S.
- MAUS, H.: Wurzelröhren im Löß. — Jh. geol. Landesamt Baden-Württ., 11, S. 117—125, Freiburg i. Br. 1969.
- MEHLICH, A.: Determination of cation- and anion-exchange properties of soils. — Soil Sci., 66, S. 429—445, Baltimore 1948.
- MEHRA, O. P., & JACKSON, M. L.: Iron oxide removal from soils and clays by a dithionitecitrate system buffered with sodium carbonate. — Proc. 7<sup>th</sup> Nat. Conf. Clays and Clay Min. 317, 1960.
- MUDRA, A.: Statistische Methoden für landwirtschaftliche Versuche. Berlin und Hamburg 1958, 336 S.
- MÜCKENHAUSEN, E.: Entstehung, Eigenschaften und Systematik der Böden der Bundesrepublik Deutschland. Frankfurt a. M. 1962, 148 S., zahlreiche farb. Profilabbildg.
- MÜLLER, G.: Methoden der Sedimentuntersuchung. Sediment-Petrologie Teil I, Stuttgart 1964, 303 S.
- OLSON, R. V.: Iron, No. 65, S. 963—973, in: Methods of Soil Analysis, Part 2, hrsg. v. Amer. Soc. of Agronomy — Agronomy, No. 9, Madison/Wisc. 1965.
- RIEHM, H., & ULRICH, B.: Quantitative kolorimetrische Bestimmung der organischen Substanz im Boden. — Landwirtsch. Forsch., VI, S. 173—176, Frankfurt a. M. 1954.
- ROHDENBURG, H., & MEYER, B.: Zur Feinstratigraphie und Paläopedologie des Jungpleistozäns nach Untersuchungen an südniedersächsischen und nordhessischen Lößprofilen. — Mitt. Deutsch. Bodenkdl. Ges., 5, S. 1—170, Göttingen 1968.
- ROHDENBURG, H., & SABELBERG, U.: „Kalkkrusten“ und ihr klimatischer Aussagewert — Neue Beobachtungen aus Spanien und Nordafrika. — Gött. Bodenkdl. Ber., 7, S. 3—26, Göttingen 1969.

- SCHACHTSCHABEL, P., & HEINEMANN, G.: Beziehungen zwischen P-Bindungsart und pH-Wert bei Lößböden. — Z. Pflanzenern. Düng. Bodenkde., 105, 1, S. 1—13, Weinheim 1964.
- SCHLICHTING, E., & BLUME, H. P.: Bodenkundliches Praktikum. Hamburg und Berlin 1966, 209 S.
- SCHWERTMANN, U.: Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. — Z. Pflanzenern., Düng. Bodenkde., 105, 3, S. 194—202, Weinheim 1964.
- SPRINGER, U., & KLEE, J.: Prüfung der Leistungsfähigkeit von einigen wichtigen Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs mittels Chromschwefelsäure sowie Vorschlag einer neuen Schnellmethode. — Z. Pflanzenern. Düng. Bodenkde., 64, 1, S. 1—26, Weinheim 1954.
- TAMM, O.: Eine Methode zur Bestimmung der anorganischen Komponenten des Gelkomplexes in Böden. — Medd. Statens Skogsforsöksanst., 19, S. 385—404, 1922.
- VOIGT, E.: Die Lackfilmmethode, ihre Bedeutung und Anwendung in der Paläontologie, Sediment-Petrographie und Bodenkunde. — ZDGG, 88, S. 272—292, 1936.
- ZIMMERMANN, M.: Photometrische Metall- und Wasseranalysen. 2. Aufl., Stuttgart 1961.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau](#)

Jahr/Year: 1970

Band/Volume: [60](#)

Autor(en)/Author(s): Hädrich Friedhelm

Artikel/Article: [Zur Anwendbarkeit einiger bodenkundlicher Untersuchungsmethoden in der paläopedologischen und quartärgeologischen Forschung unter besonderer Berücksichtigung der Untersuchung von Proben aus Lößaufschlüssen 103-137](#)