Sedimente als Ausdruck des Zustandes eines Gewässers

Von HANS ZÜLLIG
dipl. Naturwissenschaftler
Baumannshaus-Egnach TG

INHALTSVERZEICHNIS

I. <i>Einleitung und Problemstellung</i>	7
II. <i>Zusammenhänge zwischen Chemismus der Sedimente und Chemismus und Biologie des Pelagials</i>	9
III. <i>Methodik der physikalischen und chemischen Untersuchung von Bohrprofilen zur Erforschung der Entwicklungsgeschichte eines Sees</i>	15
1. Bohrgeräte	15
2. Die Ausarbeitung der Analysenmethodik	21
A. Die physikalische Untersuchung von Süßwassersedimenten	22
Die Bestimmung des Wassergehaltes	23
Die Bestimmung der Korngrössenzusammensetzung	23
Die Bestimmung der Zähigkeit	25
B. Die chemische Untersuchung von Süßwassersedimenten	27
Die Bestimmung der organischen Substanz und der sie charakterisierenden Schlammbestandteile	27
Die Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffes	28
Die Bestimmung des organisch gebundenen Stickstoffes und des freien Ammoniums	30
Die Bestimmung des organisch und anorganisch gebundenen Phosphors	31
Die Bestimmung des Sulfid- und Gesamtschwefels	36
Die Bestimmung der Oxydierbarkeit	40
Die Bestimmung der chemischen und biochemischen Sauerstoffzehrung	41
Die Bestimmung pflanzlicher Pigmentfarbstoffe aus Sedimentmaterial	41
Die Bestimmung freier Kieselsäure	45
Die Bestimmung von «Humussäure»	54
Orientierende Untersuchungen zum Problem der Umbildung organischer Substanz bei der Lagerung	55
Die chemische Untersuchung anorganischer Sedimentbestandteile	59

Die Trennung HCl-löslicher Anteile von HCl-löslichem und die Bestimmung von säurelöslichem Aluminium, Eisen, Kalzium und Magnesium	60
Die Untersuchung des HCl-unlöslichen Anteils	63
Die Bestimmung der aktuellen Azidität	64
Die Berechnung der Analysenergebnisse	65
Die Vorbereitung der Bohrprofile zur Probenahme	67
3. Analysengang	68
Gruppe 1: Farbe, Druckfestigkeit	68
Gruppe 2: Aktuelle Azidität in Suspension	70
Gruppe 3: Trockengewichtsfaktor, Wassergehalt, HCl-unlöslicher Anteil, HCl-lösliches Al^{+++} , $Fe^{++} + Fe^{+++}$, Ca^{++} und Mg^{++}	70
Die Bestimmung der Korngrössenzusammensetzung des HCl-unlöslichen Anteils	72
Gruppe 4: Freies Ammonium	74
Gruppe 5: Organisch gebundener Stickstoff	75
Variante zur Gesamtstickstoff- und Gesamtphosphorbestimmung aus einer Aufschlussprobe	75
Gruppe 6: Organisch gebundener Kohlenstoff	76
Gruppe 7: Oxydierbarkeit	78
Gruppe 8: Chemische und biochemische Sauerstoffzehrung	79
Gruppe 9: Xanthophylle, «Humussäure», Humifizierungsgrad, freie Kieselsäure	80
Gruppe 10: Geformte Diatomeenkieselsäure	81
Gruppe 11: Freie + adsorbierte K- und Na-Ionen	82
Gruppe 12: Anorganisch gebundener und organisch gebundener Phosphor, 2- + 4wertiges Mangan, Titan	83
Gruppe 13: Sulfid- und Gesamtschwefel	85
Erforderliche Reagenzien	87
IV. Beispiele zur Erforschung der trophischen Entwicklungsgeschichte eines Sees auf Grund stratigraphischer, chemischer Sedimentanalysen	90
a) Bohrprofil aus dem heute noch oligotrophen Walensee	90
b) Bohrprofil aus dem oligotrophen, jedoch in langsamer Umwandlung begriffenen Bodensee	94
c) Bohrprofil aus dem heute eutrophen Zugersee	97
d) Bohrprofile aus dem heute stark eutrophierten Zürichsee	102
V. Zusammenfassung	116
Tabellen	118
Literaturverzeichnis	139

I.

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Das tiefere Studium kausaler Zusammenhänge bei Seeveränderungen liess den Limnologen erkennen, dass eine objektive Beurteilung der Gewässereutrophierung hinsichtlich ihrer Ursachen nicht allein auf Grund der heute herrschenden chemischen und biologischen Verhältnisse im See und seinen Zuflüssen erfolgen soll, sondern dass vielmehr auch die Entwicklungsgeschichte einer weitgehenden Berücksichtigung bedarf.

Die Limnologie ist bekanntlich eine relativ junge Wissenschaft. In der Schweiz reichen unsere Kenntnisse über den früheren Zustand einiger grösserer, vornehmlich stehender Gewässer auf 80–100 Jahre zurück. Die ältesten Angaben stammen aus Fischereikreisen und von Seeanwohnern, welche die oft sehr auffälligen Auswirkungen der Gewässereutrophierung mit grösster Sorge verfolgten (JAAG [75]¹). Weitere Angaben finden wir in Aufzeichnungen von Botanikern und Zoologen, wie BACHMANN [7], [8], [9], [10], [11], BALLY [13], BRUTSCHY [22], DE CANDOLLE [26], HUBER-PESTALOZZI [70], [71], HEUSCHER [67], MEISTER [104], SCHROETER [146], BURCKHARDT [24], STEINMANN [156], ZSCHOKKE [184] und anderen, deren Forschungen der Lebewelt unserer Gewässer, insbesondere aber der Bereicherung systematischer, ferner pflanzen- und tiergeographischer Kenntnisse galten. Limnologische Studien auf breiterer Basis, wie sie von AUERBACH, MAERKER und SCHMALZ [6], FOREL [45], MINDER [107], [108], [109], [110], und anderen angestrebt und durchgeführt wurden, kennen wir leider erst seit wenigen Jahrzehnten, und da hatten manche Schweizer Seen bereits eine tiefgreifende Umgestaltung im chemischen und biologischen Geschehen hinter sich. Deshalb bleibt es heute bei Mutmassungen über den Naturzustand solcher Seen.

Zahlreiche, betont seenstratigraphische Arbeiten [30], [31], [44], [49], [61], [81], [99], [100], [120], [171], [172], [175], bei denen sich die Autoren meist auf die mikroskopische Analyse und die Bestimmung von Kalk, Eisen und organischer Substanz beschränkten, lassen nun recht deutlich erkennen, dass sich die nacheiszeitliche Seenentwicklung unter dem Ein-

¹) Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 139.

fluss geodynamischer Faktoren und klimatischer Veränderungen in der chemischen und mikroskopischen Zusammensetzung der Sedimente auf charakteristische Weise abzeichnet. Die Vermutung von LUNDQUIST [101], «dass die Sedimente das sichtbare Endresultat sowohl der Lebenserscheinungen wie der dynamischen Verhältnisse sind», ist damit durch viele Beispiele bestätigt worden.

In Anlehnung an die von NAUMANN [115] zur Entnahme von ungestörten, rezenten Schlammablagerungen ausgearbeitete Methodik führte NIPKOW [117], [118], [119] mikrostratigraphische Untersuchungen an jungen Ablagerungen im Baldegger-, Hallwiler- und Zürichsee durch. Er wies nicht nur als erster in den Sedimenten von Schweizer Seen Jahres-schichten nach, sondern verstand es, auf Grund mikroskopischer und qualitativer chemischer Prüfungen an Bohrkernen zu zeigen, ob und in welchen Jahren sich in den betreffenden Gewässern eine Umgestaltung von Oligotrophie zu Eutrophie vollzog.

Aufbauend auf diesen Arbeiten NIPKOWS griffen wir die Untersuchung von Sedimenten vor rund 3 Jahren neu auf und entschlossen uns, besonders von der chemischen Seite her nach Zusammenhängen zwischen Ablagerungen und Gewässerzustand zu suchen. Der Vielgestaltigkeit der Probleme entsprechend beschränkten wir uns zunächst auf schweizerische Voralpenseen.

Für die erste Etappe unserer Sedimentuntersuchungen stellten wir folgende Richtlinien auf:

1. Konstruktion von für unsere Probleme zweckdienlicheren Schlammproben-Entnahmegeräten.
2. Ausarbeitung einer chemischen Halbmikro-Analysenmethodik zur Untersuchung von rezenten und fossilen Sedimenten nach limnologischen Gesichtspunkten.
3. Analyse rezenter Sedimente aus verschiedenen Schweizer Seen und Vergleich mit ihrem Trophiegrad.
4. Chemische Untersuchungen an Bohrprofilen zur Deutung der Entwicklungsgeschichte verschiedener Schweizer Seen.
5. Orientierende Arbeiten über das Problem der Nachfaulung und Gesteinsdiagenese in Bohrkernen.

Eine besonders wertvolle Bereicherung erfuhren meine Sedimentuntersuchungen durch eine grossangelegte Bohraktion im Zürichsee, die Herr Prof. Dr. O. JAAG mit Hilfe einer Bohrapparatur nach KULLENBERG, welche ihm vom Naturhistorischen Museum London (Direktion: Prof.

Dr. C. BEER) in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt wurde, durchführte. Die sehr mühevollen Arbeiten auf dem Zürichsee wurden geleitet von den Herren dipl. rer. nat. H. AMBÜHL und P. ZIMMERMANN, mit sehr freundlicher, fachmännischer Unterstützung durch Herrn Dr. J. D. H. WISEMANN, London. Von dieser Arbeitsgruppe wurden mir für die chemische Untersuchung einige Bohrprofile freundlichst zur Verfügung gestellt, während die übrigen in dieser Arbeit behandelten Bohrkerne mit einer von mir eigens für diesen Zweck konstruierten Apparatur entnommen wurden. An dieser Stelle ist es mir ein Bedürfnis, meinen herzlichsten Dank auszusprechen, insbesondere auch der *Volkart-Stiftung*, Winterthur, welche für die grossangelegte Aktion den wesentlichsten Teil der benötigten finanziellen Mittel zur Verfügung stellte, ebenso den *Behörden von Kanton und Stadt Zürich* sowie der *Gemeinde Zollikon*, die ihrerseits einen namhaften Beitrag beisteuerten.

Die gehobenen Bohrprofile stehen aber auch nach weiteren Gesichtspunkten in Verarbeitung: pollenanalytisch, mineralogisch, bakteriologisch und mikrobiologisch. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um die Ergebnisse der chemischen Verarbeitung eines dieser Zürichsee-Profile, welches Material in lückenloser Folge bis in 8,3 m Sedimenttiefe enthielt, sowie einiger kurzer, zu Vergleichszwecken entnommener Bohrkerne aus anderen Seen. Manche der aus den Analysenergebnissen sich ergebenden Probleme konnten nur gestreift werden. Dies veranlasste uns, insbesondere in der Beurteilung und Verallgemeinerung der Ergebnisse grösste Zurückhaltung zu üben. Entsprechend der Grösse des Stoffgebietes mussten wir uns darauf beschränken, nur die in engster Beziehung mit der vorliegenden Arbeit stehende Literatur zu berücksichtigen. Schliesslich sei hier auch auf die vorläufige Mitteilung hingewiesen (Züllig [186]).

II.

ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN CHEMISMUS DER SEDIMENTE UND CHEMISMUS UND BIOLOGIE DES PELAGIALS

Den Eindruck, dass sich der Zustand eines Gewässers im Sediment spiegelt, gewinnt man bereits, wenn aufgeschnittene Bohrprofile aus Schweizer Seen verschiedensten Trophiegrades zunächst rein visuell miteinander verglichen werden (Abb. I). Wir finden hier Bohrkerne, die durchgehend hell gefärbt, öfters in natura von Tonbeimengungen violett-

grau oder hellgrau getönt und meist minerogen feingeschichtet sind. Gelegentlich treten infolge momentaner allochthoner Belastung aperiodisch Schwefeleisenbildungen auf. Andere Bohrprofile weisen in ihrem unteren Teil eine helle Farbe auf und gehen nach oben zu in dunklere Partien über. Andere sind periodisch schwarz-weiss geschichtet, und schliesslich begegnen wir Bohrkernen, in denen horizontal ausgerichtete Schichten nur mit Mühe zu finden, also Zeichen faunistischer «umpflügender» Tätigkeit

Ausschnitte aus Bohrkernen verschiedener Schweizer Seen

Abbildung 1

[97] festzustellen sind. Das Aussehen dieser von Schwefeleisen durchsetzten Bohrprofile weist im allgemeinen auf mässig bis stark eutrophierte Gewässer hin.

Wenn wir die Entwicklungsgeschichte eines Sees aus seinen Ablagerungen heraus ableiten wollen, so zwingt uns dies zunächst, zu untersuchen, inwiefern der Zustand eines Gewässers seine Sedimente *chemisch* zu prägen vermag.

Man kann sich beispielsweise vorstellen, dass die Sedimente «*Kehrichtdeponien des Stoffumsatzes eines Gewässers*» darstellen. Wir finden darin Materialien, die gewässerfremd sind, aus anorganischen und organischen Partikeln bestehen und durch Zuflüsse in suspensierter Form oder als Staub aus der Atmosphäre einem See zugeführt, meist ungenutzt in der stagnierenden Wassermasse sedimentieren. Manche unserer Alpenrandseen sind auf Grund der speziellen Verhältnisse ihrer Zuflüsse und ihrer Lage in einem Gewässersystem zu ausgesprochenen Klärbecken mineralische Schwemmstoffe führender Bäche gestempelt. Den gewässerfremden Sedimenten beigemischt finden sich aber auch Komponenten, die als «Stoffwechselprodukte» betrachtet werden können, vorwiegend Stoffe, die als Folge der Assimilationstätigkeit des Planktons oder beim bakteriellen Abbau desselben als chemische, in annähernd neutralem Wasser schlecht lösliche Verbindungen ausgeschieden werden. Ferner weisen diese «Kehrichtdeponien» organische Überreste der Planktonvegetationen auf, insbesondere abgestorbene Plankterzellen, in welchen Zellbausteine inkarniert dem Seeboden zugeführt werden. Schliesslich beherbergen Schlammdeponien grössere Mengen heterotroph lebender Organismen, meist Bakterien, Ziliaten, Würmer und Insektenlarven, welche an der Mineralisation mitbeteiligt sind.

Auf diese Weise werden nun dem Seegrund ursprünglich im Wasser gelöste Nährstoffe (Zellbausteine) als autochthone Bestandteile zugeführt, und zwar in dem Masse, in welchem sich die Planktonproduktion vollzieht. Man kann sich nun vorstellen, dass nicht nur eine dem Trophiegrade entsprechende Anreicherung an «Stoffwechselprodukten» und organischen Stoffen stattfindet, sondern dass sich auch die Art der chemischen Abbaureaktionen nach der Anhäufung und dem gegebenen Sauerstoffgehalt am Seegrund richtet, dass also *dem Trophiegrade entsprechend ein typisches Schlamm-milieu mit einem charakteristischen Gepräge resultiert*.

Man kann zur Untersuchung der Beziehungen zwischen Trophiegrad und Gewässersediment zwei Wege beschreiten. Den einen haben THOMAS [162] und TUTIN-PENNINGTON [173] eingeschlagen. Er besteht darin,

durch periodisches Sammeln des Sedimentanfalles annähernd die Gesamtmenge, zum Beispiel eines Jahres, zu ermitteln und damit die Jahresbelastung des Seebodens als Absolutwert in Beziehung zum Trophiegrad zu setzen. Der andere von uns für die trophisch-historische Untersuchung der Sedimente eingeschlagene Weg bezweckt, vom Jahressediment zu ermitteln, was nach der Mineralisation übrigbleibt; denn nur solches Material lässt sich mit bereits früher abgelagertem vergleichen. Besonders aber suchten wir nach Stoffen, die für die trophische Entwicklung massgebend, beim Abbau entweder nicht berührt oder nicht in gasförmige Abbauprodukte umgewandelt worden sind.

Die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Chemismus der Sedimente und Trophiegrad der Gewässer ist an sich ein schwieriges Unternehmen, denn einerseits kennen wir die chemischen und biologischen Vorgänge bei der Sedimentation und Lagerung und die sie auslösenden Faktoren nur allgemein, anderseits verwischen allochthone Einschwemmungen das Sedimentgepräge des seeigenen Geschehens. Überdies weiss jeder Hydrobiologe, welcher sich mit limnischen Produktionsfragen abzugeben hat, um die Schwierigkeiten der Trophiebeurteilung auf Grund produktionsbiologischer Messungen [12], [59], [60]. Trotzdem haben wir den Versuch unternommen, an 1-2 Jahre gelagerten und nach unseren Erfahrungen während dieser Zeit bereits weitgehend mineralisierten Sedimenten jene chemischen Komponenten zu ermitteln, die hinsichtlich des trophischen Zustandes und der Belastung mit allochthonem Material gewisse Aufschlüsse ermöglichen sollten.

Auf die Bedeutung einzelner chemischer Schlammbestandteile sowie auf die Methodik ihrer Bestimmung soll später noch im Detail eingegangen werden. Hier sei lediglich vorweggenommen, dass zur Charakterisierung der organischen Substanz der organische Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphoranteil und die biochemische Sauerstoffzehrung, ferner der Gehalt an Sulfid-Ionen und Gesamtschwefel, der Xanthophyllanteil und die Werte an extrahierter freier sowie an geformter gebundener Diatomeenkieselsäure ermittelt wurden. In Tabelle 1 sind Analysenresultate solcher Bestimmungen, wie sie an rezenten, 1-2 Jahre alten Sedimenten und vereinzelt an älteren, rund 30-50 Jahre gelagerten Materialien durchgeführt worden sind, zusammengestellt. Die Ergebnisse wurden nach steigendem Xanthophyllgehalt geordnet, weil wir zu der Ansicht gelangt sind, dass sich die Phytoplanktonproduktion und damit das Mass für den Trophiegrad im ursprünglichen Sinne NAUMANN'S [114] in erster Linie im Gehalt der Ablagerungen an Pigmentfarbstoffen spiegelt. Die gefundenen Werte sind

jedoch nicht in Prozent der Trockensubstanz, sondern als Milligramm pro Quadratcentimeter Seeboden pro Jahr (verbliebene spezifische Jahresbelastung) angeführt. Diesen Daten gegenübergestellt sind Untersuchungsergebnisse aus dem Pelagial der betreffenden Gewässer. Es schien uns von Bedeutung, in erster Linie die Sauerstoff- und Nährstoffverhältnisse durch Extremwerte pauschal in Beziehung zu setzen. Verschiedene Planktologen haben versucht [77], auf Grund der Zusammensetzung von Planktonbiozöosen in Seetypen und Trophiestufen zu gliedern, weshalb auch in Tabelle 1 dominierende oder sehr häufig auftretende Phytoplankter angeführt sind. Ferner wurde versucht, soweit Untersuchungsergebnisse vorliegen, Zellen-Maximalwerte von Planktonvegetationen in die Tabelle einzugliedern. Ein freundliches Entgegenkommen von Herrn Dr. E. A. THOMAS ermöglichte es mir, Zahlen über die von ihm mit der Sedimentmesspfanne aufgefangenen monatlichen Diatomeenabsätze in die vorliegende Arbeit aufzunehmen.

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse in *oligotropen Seen*. Bisweilen kann der Sauerstoffgehalt, insbesondere über dem Grund ausgesprochen tiefer Seen, bis auf rund 5 mg O₂/l absinken. Phosphate sind kaum nachweisbar und spielen nach den umfangreichen Untersuchungen von THOMAS [164] in den betreffenden Gewässern die Rolle des Minimumfaktors. Die Differenz innerhalb der Nitratwerte zwischen Winter- und Sommerwasser beträgt rund 1 mg/l. Die häufigsten Plankter, wie *Cyclotella*-arten, *Tabellaria fenestrata*, *Asterionella formosa*, *Fragilaria crotonensis*, ergeben zu Zeiten ihrer Massenentfaltung Werte von rund 50–500 Einzelzellen pro Kubikzentimeter. In den Sedimenten finden wir als Extremwerte für Xanthophyll 0,005 mg und für freie Kieselsäure rund 0,2 mg spezifische Jahresbelastung. Sowohl unter den *Pennatae* als auch unter den *Centricae* können pro spezifisches Jahressediment bis je $2 \cdot 10^5$ Einzelzellen, entsprechend rund 0,3 mg geformter Diatomeenkieselsäure, bestimmt werden. Für den organisch gebundenen Phosphor stellen wir Werte im Mittel bis 0,15 mg, für Gesamtschwefel solche bis 0,4 mg und für Sulfide bis rund 0,15 mg fest. Ferner treffen wir Kohlenstoffwerte bis rund 6 mg und Stickstoffmengen bis 0,4 mg spezifischer Jahresbelastung an, während die biochemische Sauerstoffzehrung Maximalwerte von rund 1,5 mg erreicht.

Sehen wir uns nun als Gegenextrem die Lage in *eutropen Seen* an. Der Seegrund ist oft jahrein, jahraus frei von Sauerstoff. Dafür lassen sich manchmal erhebliche Mengen an freiem Schwefelwasserstoff nachweisen. Phosphate können gelegentlich im Winterwasser bis auf rund 0,2 mg PO₄'''/l ansteigen und sinken im Sommer durch die intensive Plankton-

entwicklung unter die Nachweisgrenze von 0,02 mg/l. Die Differenz zwischen Nitratwerten des Sommer- und Winterwassers kann bis 3 mg/l betragen. In der üppig entwickelten Planktonflora sind nun Blaualgen, nicht selten *Oscillatoria rubescens*, als häufige Biozönoseglieder anzutreffen. Zu Zeiten der Wasserblüten lassen sich 700–3000 Fäden von *Oscillatoria rubescens* pro Kubikzentimeter auszählen. Aber auch die Zusammensetzung der Sedimente hat sich auffallend geändert. Die Xanthophyllmenge ist bis auf 0,25 mg, die freie Kieselsäure bis auf 1 mg pro spezifisches Jahressediment angereichert worden. Das Hauptgewicht der Diatomeenentwicklung liegt bei den *Pennatae*, deren Zellenzahl bis auf $50 \cdot 10^5$ zu steigen vermag, während diejenige der *Centricae* auf die Hälfte beschränkt bleibt. Rechnet man diese Werte auf Milligramm geformter Kieselsäure um, so erhält man spezifische Jahresbelastungen von 0,8–1,3 mg. Phosphatide finden wir in Extremfällen bis 1 mg, und die Gesamtschwefelwerte erreichen jetzt das 5–6fache, nämlich 2–2,5 mg. Der Hauptanteil entfällt freilich auf die Sulfide, welche bis 80% des Gesamtschwefels ausmachen können. Aber auch die Belastung an organischem Kohlenstoff hat sich auf das 4–5fache und diejenige des Gesamtstickstoffes auf das 2–3fache erhöht. Die biochemische Sauerstoffzehrung ergibt Werte, die meist über 4 mg liegen. Die Belastung an Kohlenstoff steigt bis auf 20–25 mg, diejenige an Stickstoff bis auf rund 1,5 mg pro spezifisches Jahressediment. Das Verhältnis von C:N variiert stark, je nach der Art des organischen Materials.

Zwischen diesen beiden Arten von Seetypen liegen nun Seen, die summarisch als *mässig eutroph* angesehen werden können und die ebenfalls in ihren hydrographischen Verhältnissen recht verschieden gestaltet sind. Die Ergebnisse der Sedimentanalysen dieser Gewässer lassen sich gut zwischen die für oligotrophe und eutrophe Seen weiter oben angegebenen Extremwerte einzelner Schlammkomponenten einreihen.

In Ermangelung genügend genauer Unterlagen war es hier nur möglich, einen generellen Vergleich zwischen Chemismus der Sedimente und der chemischen und biologischen Verhältnisse im Pelagial zu ziehen. Pauschal stellen wir fest, dass sich die trophischen Verhältnisse der Seen deutlich in den Sedimenten zu spiegeln vermögen. Als Leitkomponenten fallen in erster Linie Pigmente, insbesondere Xanthophylle, ferner freie Kieselsäure und geformte Diatomeenkieselsäure ins Gewicht. Der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt stammt meist nicht nur aus autochthonem, sondern auch allochthonem organischem Material. Obgleich uns über die Stabilität organischer Phosphorverbindungen nichts bekannt ist, können wir doch

feststellen, dass die Menge organisch festgelegten Phosphors in rezenten Sedimenten mit dem Eutrophierungsgrad korrespondiert. Auch die hydrographische Beschaffenheit der Seebecken übt, soviel wir bis jetzt sehen konnten, einen merklichen Einfluss auf den Schwefelgehalt der Sedimente aus. Insbesondere in tiefen Seen kann es selbst unter oligotrophen Verhältnissen unmittelbar an der Schlammoberfläche, d. h. in der «Schwimmschlammzone», zu Schwefeleisenbildung kommen, während oft bei flachen, gut durchströmten Seen unter eutrophen Verhältnissen die Schwefeleisenbildung ausbleibt (zum Beispiel Zellersee).

Nun ist zu erwarten, dass Veränderungen im seeigenen Geschehen in ein und demselben See mit mehr oder weniger konstanten hydrographischen Verhältnissen in den Bohrprofilen noch viel deutlicher zum Ausdruck kommen.

III.

METHODIK DER PHYSIKALISCHEN UND CHEMISCHEN UNTERSUCHUNG AN BOHR- PROFILIEN ZUR ERFORSCHUNG DER ENTWICKLUNGS- GESCHICHTE EINES SEES

Gestützt auf die im vorstehenden Abschnitt dargelegten Folgerungen schien es aussichtsreich zu sein, Sedimentproben verschiedenen Alters längs eines Bohrprofils chemisch zu analysieren. Es sollte damit möglich werden, Rückschlüsse auf den früheren Zustand eines Gewässers zu ziehen. Voraussetzung für ein solches Unternehmen ist natürlich, dass die zu analysierenden Stoffe nach einer Lagerungszeit von etwa 1–2 Jahren nicht weiter in gasförmige, den Bohrkernen entweichende Produkte umgewandelt werden.

1. Die Bohrgeräte

Zur Erforschung limnischer Ablagerungen haben sich insbesondere vier Gerätetypen eingebürgert, die im Laufe der Zeit mehrfach modifiziert wurden. Die Entnahme ungestörter Bohrkerns zur Untersuchung rezenter Sedimente erfolgt im allgemeinen mit Modifikationen des Naumann-Lotes [115]. Für faunistische Zwecke und zur Entnahme grösserer Durchschnittpfobn bedient man sich eines Bodengreifers, Modell EKMANN-BIRGE [115]. Die Erschließung älterer Sedimente, insbesondere für stratigraphische Untersuchungen im Moorgelände, erfolgt heute noch mit

Geräten, die an den Hillerschen Kammerbohrer erinnern [95]. Ältere Ablagerungen in heute noch bestehenden Seen oder in Meeren lassen sich in ihrer natürlichen Lagerungsmächtigkeit am besten durch den Kolbenbohrer gewinnen. Vermutlich ging diese Idee von PERFILEW [130] aus.

Abbildung 2

Für marine Zwecke wurde dieses Bohrgerät von EMERY und DIETZ [37], HORSLEV und STETSON [69] und KULLENBERG [91] ausgebaut und von PETTERSSON [131] und WISEMANN [180] mit Erfolg an sehr tiefen Stellen der Ozeane erprobt. In neuester Zeit führten FREY [49] und DEEVEY [31] an 30–40 m tiefen Seen Mitteleuropas Bohrungen mit einer Kolbenappara-

tur aus, die sich von Hand in die Sedimente einstechen und herausziehen lässt und die Entnahme mehrerer Meter langer Bohrkern erlaubt.

Für unsere Untersuchungen benötigten wir zunächst ein Bohrgerät, welches die Entnahme einzelner Jahresschichten ermöglichte, ferner zur Messung des jährlichen Sedimentabsatzes ausgenutzt werden konnte und gleichzeitig die Probenahme schlammnahen Wassers für die chemische und bakteriologische Untersuchung ermöglichte. Nach längeren Vorarbeiten gelang es, einen diesen Anforderungen genügenden Apparat zu bauen (Abb. 2). Eine 1,3 m lange Plexiglasröhre von 40 mm äusserem

Abbildung 3

Durchmesser und 3 mm Wandstärke wird mittels Flügelmuttern in ein mit Stabilisierungsflügeln versehenes, rund 5 kg schweres Rohr eingepresst, welches oben ein Deckelventil enthält. Letzteres wird durch eine Haltevorrichtung beim Versenken offengehalten, womit eine einwandfreie Wasserzirkulation erzielt wird. An der Peripherie der Stabilisierungsflügel

Abbildung 4

sind Lager angebracht, welche den sogenannten «Fühler» führen. Stösst der Ring des Fühlers nach Einstich des Rohres im Schlamm auf, so bewegt sich das Gestänge nach oben und klinkt die Ventilhaltevorrichtung aus, so dass sich das Ventil während des Einstichvorganges frei bewegen und

Abbildung 5

sofort schliessen kann. Diese automatische Ventilschliessvorrichtung weist den Vorteil auf, dass der Schlammstecher bei hohem Wellengang nicht bereits wieder aus dem Boden gerissen wird, bevor ein Fallgewicht das Ventil geschlossen hat. Die eingepresste Plexiglasröhre enthält mit Gummischiebchen gedichtete Bohrungen zur Entnahme von Wasser- und wasserreichen Schlammproben. Ferner ist die Röhre so bearbeitet, dass selbst

auf dem Schiff der Bohrkern mit vollem Wassergehalt in der Röhre aufgeschnitten und die Schichten in ihrer natürlichen Lagerung photographiert werden können (Abb. 3). Führt man in bestimmten Zeitabständen an der gleichen Seestelle Bohrungen durch, so kann auf diese einfache Weise der

Photo H. Ambühl

Abbildung 6

Sedimentzuwachs verfolgt werden. Im übrigen verweisen wir auf die frühere Publikation [185].

Mit diesem Gerät gelingt es indessen nur, Sedimentmaterial über eine Zeitspanne von 50–100 Jahren der Analyse zugänglich zu machen. Oft ist es jedoch wünschenswert, die Ablagerungen 3–4 Jahrhunderte zurück verfolgen zu können. Dies führte zur Konstruktion des in Abbildung 4 dargestellten Lotes. Eine rund 1,8 m lange Plexiglasröhre von etwa 45 mm innerem Durchmesser wird in ein Rammgestell eingeklemmt und ist oben mit einem Sitzventil versehen. Um die Mantelreibung beim Einstechvorgang auf ein Minimum zu reduzieren, spannen wir die Röhre unten in

einen Fuss ein, dessen Öffnung im gesamten um 2 mm kleiner ist als die des Rohres. Dadurch wird der Bohrkern nur unten ausgestochen. Den Apparat lässt man mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 1 m/s im Wasser sinken und beginnt sogleich nach dem Einsinken im Seeboden mit dem Hämmern. Auf diese Weise gelingt es, bis 1,2 m lange Bohrkern auszusteichen und damit oft Sedimentmaterial von 400–500 Jahren der Analyse zugänglich zu machen.

Wesentlich komplizierter gestaltete sich der apparative Teil bei den Bohrungen im Zürichsee mittels des Kolbenbohrers nach KULLENBERG, mit welchem sich bis 9 m lange Bohrkern gewinnen liessen. Über die Vorarbeiten und Bohrtechnik soll in einer späteren Publikation berichtet werden. Das Prinzip des Bohrgerätes geht aus Abbildung 5 hervor. Ein etwa 15 m langes Rohr mit Rohreinsätzen ist an einem Ende mit einem tropfenförmigen, rund 800 kg schweren Gewicht verschraubt. Das Tragseil führt durch diesen Belastungskörper und durch die Röhre hindurch bis zum unteren Ende, wo es mit einem Kolben verschraubt endet. Ausserhalb des Lotes hängt eine Tastvorrichtung. Das Tragseil führt vom Bohrgerät über eine Rolle eines rund 20 m hohen, auf einem Floss aufmontierten 3-Bein-Gestänges (Abb. 6). Die Betätigung erfolgt mittels Seilwinde und Dieselmotorenantrieb. Das Sondiergewicht der Tastvorrichtung erreicht den Seeboden kurz vor dem Rohr. In diesem Moment löst eine Schere das Fallgewicht vom Tragseil, so dass Rohr und Gewicht freifallend über den auf der Schlammoberfläche ruhenden Kolben gleiten und in die Sedimente eindringen können, ohne dass dabei das Sedimentmaterial zusammengestaucht wird. Nach einigen Sekunden kann die gesamte Bohreinrichtung am Kolben hochgezogen werden.

2. Die Ausarbeitung der Analysenmethodik

Die Mengen an Sedimentmaterial, die mittels der bereits beschriebenen Methoden gewonnen werden können, sind oft gering, vor allem dann, wenn es sich darum handelt, einzelne Feinschichtungen oder Jahres-schichten zu untersuchen. So stellte sich gleich zu Beginn der Arbeiten nicht nur das Problem der Wahl jener Komponenten, welche uns ein Bild über die gesamte Seenbelastung an allochthonem und autochthonem Material sowie über seeigene Veränderungen zu vermitteln vermögen, sondern auch die Aufgabe der Ausarbeitung einer zuverlässigen Halb-mikro-Analysenmethodik.

Anleitungen zur physikalischen und chemischen Untersuchung von

Peloiden bestehen zwar seit Jahrzehnten und wurden insbesondere durch BENADE [16], [17], POTONIE [135], STOCKFISCH und BENADE [158] und SOUCI [152], neuerdings unter der Leitung von Prof. Dr. O. GÜBELI auch von PFEIFFER [132], an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich nach neuesten Erfahrungen ausgearbeitet; indessen benötigen diese Autoren zur Analyse, vor allem auch zur Differenzierung innerhalb der organischen Substanz, meist viel grössere Mengen Probematerials, als wir mit unseren Geräten entnehmen können. Nun ist nicht nur die Problemstellung des Limnologen gegenüber Sedimenten meist eine ganz andere als zum Beispiel die des Balneologen, welcher seine Badetorfe oder Sintermaterialien in therapeutischer Hinsicht zu prüfen hat, sondern auch die Zahl der gleichzeitig zu verarbeitenden Proben ist oft im Arbeitsprogramm des Limnologen eine grössere und bedingt einen kurzen, die wesentlichsten Komponenten erfassenden Analysengang. Bei der Ausarbeitung der Methodik wurde besonders Wert darauf gelegt, dass die analytischen Operationen sich nicht allzu zeitraubend gestalten und mit relativ einfachen apparativen Hilfsmitteln ohne Einbusse gewisser einzuhaltender Genauigkeiten durchgeführt werden konnten.

Manche der im folgenden beschriebenen Methoden sind, soweit sie sich durch Kontrollanalysen als einwandfrei und für die vorliegenden Untersuchungen als zweckmässig erwiesen haben, aus analytischen Lehrbüchern [168], den amerikanischen Einheitsverfahren [1], dem Handbuch der Lebensmittelchemie [95] und aus Originalarbeiten von den weiter oben erwähnten Peloidforschern teilweise übernommen worden. Besonderen Wert legten wir auch auf die Verwendung von Komplexonen für Schnellbestimmungen. Verschiedene Analysenvorschriften mussten modifiziert, weiterentwickelt und den speziellen Forderungen angeglichen werden.

A. DIE PHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNG VON SÜSSWASSER- SEDIMENTEN

Das physikalische Verhalten von Erd- und Sedimentproben kann durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, der Korngrössenzusammensetzung, des Wasserhaltungsvermögens, des Sedimentvolumens, des Quellungsgrades, der Viskosität und Plastizität, des Sorptionsvermögens, des thermischen Verhaltens, der Radioaktivität usw. geprüft werden.

Solche Messungen erfordern jedoch meist grössere Mengen an Untersuchungsmaterial, als uns zur Verfügung stand. Wir beschränken uns da-

her bei der physikalischen Charakterisierung der Sedimente vorderhand auf die Ermittlung des Wassergehaltes, der Korngrößenverteilung und der «Viskosität».

Die Bestimmung des Wassergehaltes

Vergleicht man Oberflächenschlamm aus Seen verschiedenen Trophiegrades, so stellt man bereits visuell fest, dass sich Sedimente aus eutrophen Seen durch bedeutend geringere Konsistenz von solchen aus oligotrophen Seen unterscheiden. Dies ist verständlich, denn Kolloide, insbesondere organischer Natur, vermögen dank ihrer Ladung und dem Dipolcharakter der Wassermoleküle beträchtliche Mengen Wassers zu binden. Nach OSTWALD [126] und SOUCI [153] sind besonders Torfe – und diese weitgehend durch den Gehalt an Humussäuren in naturfeuchtem Zustande – sehr wasserhaltig (85–90%). Dieses Hydratationsvermögen wird vornehmlich durch den Elektrolytgehalt und den pH-Wert bestimmt.

Peloide mit Korndurchmessern > 1 mm enthalten in Hohlräumen grob mechanisch gebundenes Okklusionswasser, ferner in offenen oder geschlossenen Kapillarräumen Kapillarwasser. Innerhalb intakter Organismenzellen findet sich osmotisch gebundenes Wasser vor, während ein oft beträchtlicher Wasseranteil, insbesondere von Tonmineralien und Sesquioxiden, konstitutionell festgelegt wird.

In der Praxis der Bodenuntersuchungen umgeht man im allgemeinen die Bestimmung des Konstitutionswassers, trocknet Proben an der Luft, meist aber im Brutschrank bei 105°C [95] oder destilliert mit Xylol [19]. Aus dem thermischen Verhalten der Tonmineralien geht hervor, dass sich bereits bei 80°C Konstitutionswasser zu verflüchtigen beginnt [74]. Dies führte uns dazu, sämtliche Proben bei 80°C zu trocknen. Eine annähernde Gewichtskonstanz mit einem Schwankungsbereich von $\pm 1\%$ lässt sich meist nach 8–10 Stunden erreichen. Wir erachten es als zweckmässig, die Proben während 12 Stunden im Trockenschrank bei 80°C zu belassen und nachher über Kalziumchlorid im Exsikkator erkalten zu lassen.

Auf diese Weise getrocknetes Material bezeichnen wir als Trockensubstanz und beziehen sämtliche prozentualen Anteile auf die so definierte Materie.

Die Bestimmung der Korngrössenzusammensetzung

Süsswasserpeloide stellen ausgesprochen polydisperse Systeme dar, deren Korngrössenskala meist bei rund 1 mm Teilchendurchmesser endet. Im allgemeinen interessiert man sich um die Korngrössenzusammensetzung

von 1 mm bis $0,1\mu$. Makroskopische Systeme (> 1 mm) werden meist nach der Siebmethode, mikroskopische Systeme hingegen nach dem Verfahren der Schlämmanalyse (Spül- oder Sedimentationsmethode) untersucht [132].

Wir begnügten uns damit, das Untersuchungsmaterial korngrössenmässig nur so weit zu untersuchen, als es nach der allgemein üblichen Atterbergschen Korngrössenskala (Einteilung in Grobsand 2–0,2 mm $\varnothing$, Feinsand 0,2–0,02 mm $\varnothing$, Schluff 0,02–0,002 mm $\varnothing$, Ton $< 0,002$ mm $\varnothing$) klassifiziert werden konnte. Sowohl die Grösse der Teilchen als auch die geringe Menge Untersuchungsmaterials liessen nur eine Schlämmanalyse nach dem Sedimentierverfahren in Frage kommen. Die theoretischen Grundlagen der Sedimentation kugelförmiger Körper liefert das Stokesche Gesetz.

Zur Ausführung der Analyse lässt man im Prinzip eine Materialsuspension in einem Standzylinder sedimentieren und saugt zu bestimmten Zeiten aus einer bekannten Falltiefe Proben ab. Nach SVEN ODÉN [161], welcher die theoretische Behandlung der Sedimentationsanalyse durchgeführt hat, saugt man nach einer gewissen Zeit t_1 eine Probe ab. Sie enthält Fraktionsanteile all jener Teilchen, denen eine geringere Sinkgeschwindigkeit als den bis zur Zeit t_1 abgesetzten Partikeln zukommt. Durch solche Differenzmessungen lässt sich die prozentuale Kornzusammensetzung einfach ermitteln. Die für derartige Sedimentationsmessungen heute gebräuchlichen Pipettschlammapparate wurden insbesondere von KRAUSS [89], ROBINSON [141] und ANDREASEN [2] entwickelt.

Die Stabilität einer Suspension hängt grösstenteils von der Aufladung des Kristallgitters, der Art und Menge austauschbarer Kationen, der Teilchengrösse sowie der Natur des Dispersionsmittels ab. Alkali-Ionen fördern die Stabilität, Erdalkali-Ionen und andere mehrwertige Kationen wirken koagulierend [74].

In der Peloidforschung werden als Stabilisierungsflüssigkeiten oft Lithiumchlorid- oder Natriumoxalatlösungen verwendet. Der Einfluss dieser Elektrolyte und das Verfahren zur Vorbehandlung des Schlammmaterials zur Schlämmanalyse studierte eingehend PFEIFFER [132] am Beispiel des Heilschlammes vom Val Sinestra. Die Dispergierung mittels organischen und anorganischen Komplexbildnern prüften FREI und SCHÜTZ [48] an Bodensuspensionen. Sie gelangten zum Ergebnis, dass die Stabilisierung mittels Komplexsalzen gegenüber einfachen Elektrolytlösungen bedeutend sicherer ist. Organische Komplexbildner, wie «Komplexon» (Äthylendi-amin-tetraacetat) und Humussäuren, werden von Ton adsorbiert und ent-

laden diesen, während Natriumhexametaphosphat, zum Beispiel «Calgon», eine stark negative Aufladung der Tonteilchen und den besten Dispersionseffekt bewirkt.

Für unsere Untersuchungen schien es von Vorteil, den stark peptisierenden Anteil an Ca-, Mg- und Fe-Ionen durch Vorbehandlung mittels konzentrierter Salzsäure abzutrennen und nur den *salzsäureunlöslichen Anteil* der Schlämmanalyse zu unterwerfen. Zur Zerstörung der organischen Substanz, welche sich ebenfalls grösstenteils im HCl-unlöslichen Anteil befindet, wurde das Material in weitleumigen Porzellantieglern langsam mittels Perhydrol oxydiert und von diesem Material zur Schlämmanalyse eingewogen. In manchen Fällen konnten mit Zusatz von Natriumoxalat sehr gut stabilisierende Effekte erzielt werden, in wenigen Fällen jedoch blieb der gewünschte Dispersionseffekt aus. Dies veranlasste uns, konsequent nur «Calgon» zur Anwendung zu bringen. Feinster Glazialton aus dem Zürichsee zeigte jedoch auch bei Zusatz von Natriumhexametaphosphat Koagulation, wenn zuviel Material zur Schlämmanalyse eingewogen wurde. Die befriedigendsten Werte erhielten wir dann, wenn pro 100 cm³ Schlämmlüssigkeit nur rund 100 mg Peloidmaterial aufgeschlämmt, dieses zur mechanischen Zerteilung zuerst mit wenig Wasser in einer Porzellanschale unter Zusatz von 1 cm³ 10prozentigem «Calgon» pro 100 mg Substanz und mit einigen Tropfen Perhydrol zur Aktivierung der Adsorption leicht erwärmt und innert 5 Minuten bei gelindem Sieden das Wasservolumen auf etwa 200 cm³ fortwährend erhöht wurde. Die erkaltete Suspension giesst man nachher in den Schlämmzylinder und ergänzt mit Aqua destillata bis zur Marke. Während der Sedimentation sind äussere thermische Einflüsse möglichst zu vermeiden. Man stellt zu diesem Zweck die Zylinder am vorteilhaftesten in Behälter mit Wasser von 18° C.

Die Bestimmung der Zähigkeit

Aufs engste verknüpft mit dem Wassergehalt, der Korngrössenzusammensetzung, der Art der Tonmineralien, der Art und Menge austauschbarer Kationen und dem Gehalt an hydratisierbaren organischen Anteilen – und nicht zuletzt vom Chemismus im allgemeinen [95] – ist die Zähigkeit des Schlammmaterials, das heisst der Widerstand, den ein flüssiger Körper der Verschiebung seiner Teilchen entgegensetzt. Sie vermag einem Material weitgehend ein charakteristisches Fliessvermögen zu verleihen. In der Praxis bedient man sich verschiedenster Methoden, um sich ein Bild über die Konsistenz der Peloiden zu machen [95].

Einfache, lediglich orientierende Konsistenzmessungen lassen sich durchführen, indem man die Geschwindigkeiten misst, mit der gewisse Körper (Kugeln, Stab, Draht, Kegel) unter konstanter Belastung eindringen (Penetrationsmethode [95]).

Vom limnologischen Standpunkt aus dürfte dieser Konsistenzmessung an Sedimenten neben der Wassergehaltsbestimmung nur orientierendes

Abbildung 7

Interesse zukommen. Aus diesem Grunde dachten wir an die Verwendung eines einfachen Messgerätes, mit welchem auch an relativ wenig Schlammmaterial Vergleichsmessungen durchgeführt werden können. Wir konstruierten zu diesem Zweck einen Penetrationsmesser, mit welchem zwar nicht die Eindringgeschwindigkeit unter konstantem Druck gemessen werden kann, sondern die Kraft, die nötig ist, um eine polierte Holzkugel von 1 cm² Hauptspant in das Material völlig einzudrücken und gerade noch in Bewegung zu halten. Das Prüfgerät ist in Abbildung 7 dargestellt. Die Holzkugel ist mit einer Druckfeder verbunden, welche entsprechend

der erforderlichen Eindringkraft kontrahiert wird. Ein Zeiger gibt auf der Skala gleichzeitig die aufgewendete Kraft in Dyn an. Wir nennen diese Vergleichsgrösse « *Druckfestigkeit* ».

Viele Peloide weisen Thixotropie auf, das heisst, sie stellen ein im ruhenden Zustand gelartig erstarrtes System dar, in welchem einzelne Teilchen durch Polarisationskräfte orientiert sind und durch mechanische Einflüsse gestört werden können. Aus diesem Grunde darf Sedimentmaterial vor der Druckfestigkeitsmessung nicht gemischt werden. Es hat sich als am zweckmässigsten erwiesen, die Messung sofort am frisch aufgeschnittenen Bohrprofil vorzunehmen.

B. DIE CHEMISCHE UNTERSUCHUNG VON SÜSSWASSER- SEDIMENTEN

Die Bestimmung der organischen Substanz und der sie charakterisierenden Schlammbestandteile

Es liegt nahe, ein Sedimentmaterial in erster Linie auf seinen Gehalt an organischen und anorganischen Anteilen hin zu untersuchen. Sowohl die Ermittlung ihrer Herkunft als auch die quantitative Trennung und Ermittlung beider Anteile bereitet uns Schwierigkeiten. Oft ist es üblich, den Gehalt an organischer Substanz durch Glühen oder durch Oxydation des Peloidmaterials mittels Wasserstoffsuperoxyd zu ermitteln. Die Sedimente unserer Mittellandseen sind im allgemeinen eher arm an organischer Substanz und reich an konstitutionell wasserhaltigen Alumosilikaten, denen pauschal die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (0,3-8) \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,5-19) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [144] zugeordnet werden kann. Bei der Veraschung von solchem Material entweicht nicht nur organische Substanz, sondern auch Konstitutionswasser. An ein reversibles Verhalten der anorganischen Materie ist nicht mehr zu denken, da unter solchen Temperatureinwirkungen bereits tiefgreifende Strukturveränderungen sich vollziehen. Die Werte für die organische Substanz fallen also zu hoch aus. Das Verfahren, den organischen Anteil durch H_2O_2 -Behandlung zu oxydieren, liefert meist zu niedrige Werte. Ebenso fehlerhaft ist die Berechnung der organischen Substanz auf Grund von C-Bestimmungen bei Anwendung konventionell festgelegter Umrechnungsfaktoren.

BENADE [16] und SOUCI [152] orientierten sich mittels organischer Gruppenanalysen über die Zusammensetzung der organischen Substanz

auf Grund der Bestimmung zum Beispiel von Extraktbitumen, wasserlöslichen Bestandteilen, Hemizellulosen, Zellulose, Humussäure, Humusbegleitstoffen, Lignin und Huminen. Für unsere Ziele schien jedoch eine solche Gliederung nicht zweckmässig zu sein. Wir sahen von einer direkten Bestimmung der organischen Substanz ab und beschränkten uns auf die Ermittlung einzelner klar definierter Bestandteile, wie Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel, die am Aufbau der organischen Substanz beteiligt sind. Während diese vier Stoffe uns ein Bild über die gesamte Belastung des Sedimentes an organischem Material zu vermitteln vermögen, liefert uns die Bestimmung von Humusstoffen wenigstens vergleichsmässig Anhaltspunkte über den Anteil an allochthonem, organischem Material.

Die Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffes

Es ist üblich, organisch gebundenen Kohlenstoff nach Methoden der Elementaranalyse oder durch «nasse Verbrennung» mittels Schwefelsäure und Zusatz von Oxydationsmitteln zu bestimmen [95]. Apparativ einfacher gestaltet sich letzteres Verfahren. Es besteht darin, in einem Zersetzungs-kolben den organisch gebundenen Kohlenstoff durch Chromschwefelsäure in Kohlendioxyd überzuführen und dieses zu absorbieren. SIMON [151] empfiehlt zur katalytischen Beschleunigung des Verbrennungsvorganges Silberchromat zu verwenden, während SPRINGER [154] ein kombiniertes Verbrennungsverfahren vorschlägt, das darin besteht, gasförmig entweichende Verbrennungsprodukte der nassen Verbrennung in einer zusätzlichen Verbrennungsröhre mittels CuO quantitativ in CO₂ überzuführen. Für unsere Zwecke erwies sich die Methode der nassen Verbrennung deshalb als besonders günstig, weil die Karbonatkohlensäure in der gleichen Apparatur zuerst eliminiert und die Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffes direkt angeschlossen werden kann.

Wir versuchten dieses Verfahren so zu gestalten, dass der Kohlenstoff bereits in der Chromschwefelsäure quantitativ in CO₂ übergeführt und massanalytisch bestimmt werden kann. Die zu diesem Zweck entwickelte Apparatur ist in Abbildung 14 skizziert. In dieser Apparatur wird der Karbonanteil des Materials im Reaktionsgefäss C zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt und das entweichende CO₂ im N₂-Strom durch G nach aussen geleitet. Erst dann erfolgt die Zugabe des Oxydationsmittels durch B. Das unter Erwärmen auf rund 130° C gebildete CO₂ wird in D durch konzentrierte Schwefelsäure zur Absorption von SO₃,

dann in *E* in eine kaltgesättigte NaCl-Lösung zur Reinigung von Halogenwasserstoffen und zur Trocknung durch Glasperlen in *F* geleitet. In den beiden Absorptionsröhrchen *H* lässt man durch Zugabe von karbonatfreier Natronlauge bekannter Normalität und BaCl₂-Lösung durch *G* [63] Barytlauge bilden und darin das CO₂ absorbieren. Die unverbrauchte Lauge kann hierauf in *M* mittels Salzsäure aus der Bürette *K* unter Zusatz von etwas Phenolphthalein zum Spülwasser, das man durch *G* zufügt, zurücktitriert werden. Ein Magnetprüher sorgt für die nötige Durchmischung. Durch die Heberwirkung bei *O* fließt die titrierte Lösung ab, und die Apparatur kann ohne Demontage neu gefüllt werden. Der als Trägergas verwendete Stickstoff wird im U-Rohr *A* in Barytlauge gewaschen.

Besondere Aufmerksamkeit schenken wir der nassen Verbrennung organischer Substanz. Nachdem SIMON [151] auf die katalytische Wirkung von Ag-Ionen hinwies, prüften wir an verschiedenen Testsubstanzen die Zuverlässigkeit der Zersetzung organischer Substanz bei Verwendung verschiedener Oxydationsmittel.

Ausführung der Testversuche

20–30 mg Testsubstanz bekannten C-Gehaltes wurden mit 10 cm³ konz. H₂SO₄ und 1. mit 600 mg Ag₂CrO₄, 2. mit 600 mg K₂Cr₂O₇, 3. mit

Experimentelle Werte ± 0,1 mg C in bezug auf Titration

Testsubstanz	Sollwert mg C	Gefundenes Mittel aus drei Bestimmungen		
		1. mg C	2. mg C	3. mg C
Ameisensäure	5,6	5,3	2,8	5,3
Essigsäure	4,5	4,5	1,8	4,6
Oxalsäure	6,1	6,1	5,9	6,0
Bernsteinsäure	10,2	10,1	10,0	10,2
Weinsteinsäure	8,4	8,3	8,3	8,2
Zitronensäure	8,6	8,5	8,5	8,6
Äpfelsäure	8,9	9,0	8,9	8,9
Galakturonsäure	11,1	10,9	10,8	10,9
Pektin (Polygalakturonsäure)	10,2	10,2	9,0	10,1
Lignin	13,0	12,6	11,5	12,5
Zellulose	11,1	11,3	10,9	11,0
Phenol	5,9	5,9	5,3	5,8
Naphtol	6,9	6,8	6,7	6,8
Asparagin	5,9	5,8	5,6	5,9
Pyrrol	15,2	15,1	15,1	15,2

300 mg Ag_2CrO_4 + 300 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ versetzt und im N_2 -Strom während 10 Minuten auf 130°C gehalten, dann 10 Minuten nachgespült und das entstandene CO_2 an $\text{Ba}(\text{OH})_2$ absorbieren gelassen. Als Absorptionsvorlage dienten 15 cm^3 $n/2$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$, welche erst im Absorptionsgefäß aus $n/2$ NaOH + 5 cm^3 20prozentiger BaCl_2 -Lösung gebildet wurden.

Dabei zeigte es sich, dass tatsächlich den Ag-Ionen katalytische Wirkung zukommt, die sich insbesondere bei leicht verflüchtigen und leicht zersetzbaren niederen Fettsäuren günstig auswirkt. Bei einem Ligninpräparat (MERCK) konnte allerdings der Sollwert bei Anwendung dieses Katalysators nur bis an eine Differenz von ungefähr 5% erreicht werden. Von verschiedenen Sedimentproben, bei denen wir nach den Methoden der Elementaranalyse Kohlenstoffbestimmungen ausführen liessen, stimmten die Werte, die wir durch nasse Verbrennung erhielten, sehr gut überein.

Die Bestimmung des organisch gebundenen Stickstoffes und des freien Ammoniums

Die Ermittlung des Stickstoffs erfolgte nach KJELDAHL. Zahlreich sind die Vorschriften über die Verwendung von Katalysatoren [64].

Beim Aufschluss der organischen Substanz im Sedimentmaterial verwendeten wir als Katalysatoren ein Gemisch von Selen und Kupfersulfat. Dieses verkürzt die Aufschlusszeit bedeutend, besonders an organischer Substanz reicher Sedimentproben. Der Anwendung von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd stehen wir skeptisch gegenüber, weil eventuell auch NH_4 -Ionen oxydiert werden könnten. Selen stört in jenen Fällen, wo aus dem gleichen Aufschluss auch Phosphor bestimmt wird. Es hat sich in diesen Fällen am zweckmässigsten erwiesen, pro 200–300 mg Untersuchungsmaterial 2 cm^3 konz. H_2SO_4 und $0,5\text{ cm}^3$ $n/10$ CuSO_4 -Lösung zu verwenden und so lange über freier Mikrobrennerflamme zu erhitzen, bis der verbliebene Aufschluss nur noch leicht blaugrün gefärbt erscheint. Als Siedeverzugskörper setzt man zweckmässig 2–3 Porzellan-kügelchen zu.

Zur Bestimmung des freigesetzten Ammoniums wird der Aufschluss in einer Destillationsapparatur nach Zusatz von 20 cm^3 bidestilliertem Wasser + 10 cm^3 33prozentiger NaOH in 20 cm^3 bidestilliertem Wasser aufgefangen und mit $n/140$ KHSO_4 unter Verwendung von Tashiro-Indikator titriert.

Zur Ermittlung des freien Ammoniums, welches dank seiner überaus guten Löslichkeit in Wasser meist nur in Spuren im Schlamm zu finden

ist, lassen sich NH_4 -Ionen nach KUISEL [90] unter Verwendung eines Boraxpuffers von pH 7,6 quantitativ aus einer separaten Schlammprobe wegdestillieren.

Der organisch gebundene Stickstoff ergibt sich durch Subtraktion des Ammoniumstickstoffes vom Kjeldahl-Stickstoff.

Die Bestimmung des organisch und anorganisch gebundenen Phosphors

In der Natur tritt der Phosphor anorganisch gebunden als Orthophosphat wohl über das ganze Festland verbreitet, insbesondere im Apatit $[\text{3 Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2]$, Phosphorit $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ und in Schwermetallverbindungen, auf. Mit aliphatischen und zyklischen Alkoholen verestert, behält der Phosphor seine Orthophosphatkonfiguration auch in organischen Verbindungen, insbesondere in Phytinsäure, Lecithinen und Nukleinsäureketten der Nukleoproteide bei. In der analytischen Praxis werden, wenn man von der zitratlöslichen Phosphorbestimmung bei landwirtschaftlichen Bodenuntersuchungen und von der Differenzierung bei Trinkwasseranalysen in gelösten und gesamten Phosphor absieht, im allgemeinen nur Gesamtphosphorbestimmungen durchgeführt. Dabei schliesst man das Material mit Schwefelsäure und Perhydrol auf [33], verwendet Kaliumnitrat-Sodaschmelzen [95], extrahiert Glührückstände mit Säure usw.

Der Ermittlung des organisch gebundenen Phosphors muss also eine quantitative Abtrennung der anorganischen Phosphorverbindungen vorangehen. Apatit und Phosphorit zersetzen sich in verdünnter Schwefelsäure. Ein durchaus anderes Verhalten zeigen Schwermetallphosphate und Mischverbindungen von Schwermetallphosphaten mit Schwermetalloxyden. Sie weichen von der klassischen Theorie der Elektrolyte insofern ab, als sie mit zunehmendem Alter gemäss ihren Strukturverhältnissen offenbar stets fortschreitenden stofflichen Veränderungen unterworfen sind. Sie zeigen sich unter anderem in ihrer mit fortschreitendem Alter zunehmenden Resistenz gegenüber Säuren. In verschiedenen Seen ist die Ausfällung von Eisenphosphat im Zusammenhang mit Fragen des limnischen Phosphorkreislaufes schon seit längerer Zeit nachgewiesen worden [33], [122].

Zur Abtrennung des anorganischen vom organischen Phosphor musste das Verhalten von Testmaterial gegenüber Säuren verschiedener Konzentration geprüft werden. Einerseits sollte eine möglichst hohe Säurekonzentration zur Auflösung von bereits gealterten Schwermetallphosphaten erzielt, andererseits durften organische Phosphorverbindungen nicht verseift

werden. Zunächst stellten wir fest, dass zur Auflösung von etwa 20 Jahre altem FePO_4 mindestens n-Schwefelsäure benötigt wird, während sich zum Beispiel Phytinsäure erst bei höheren Säurekonzentrationen langsam zu zersetzen beginnt. Behandelt man Plankton oder rezenten Schlamm mit $\text{n-H}_2\text{SO}_4$ zuerst bei Zimmertemperatur, so wird ein gewisser, offenbar der anorganische, PO_4 -Anteil freigesetzt. Lässt man die Reaktionstemperatur

Abbildung 8

auf 80°C steigen, so beobachtet man ein weiteres Freisetzen von Phosphorsäure (Abb. 8). Vermutlich werden bei erhöhter Temperatur organische PO_4 -Verbindungen verseift, und somit öffnet sich ein neuer Weg zur einfachen Bestimmung von organischem Phosphor. Sedimente, die bereits mehr als 50 Jahre gelagert sind, zeigen kein solch ideales Verhalten mehr, und wir vermuten, dass in solchen Sedimenten die Schwermetallphosphate bereits einen solchen Alterungsgrad erreicht haben, dass sie von $\text{n-H}_2\text{SO}_4$ nur langsam zersetzt werden. Der Differenzierung in anorganischen und organischen Phosphor sind also Grenzen gesetzt.

Die Verseifung von stark mit organischen Stoffen belastetem Sedimentmaterial lässt sich nicht in allen Fällen quantitativ durchführen, was uns zur Prüfung anderer Bestimmungsmethoden bewog. So zogen wir die

Zerstörung der organischen Substanz mittels Perhydrol oder Brom ohne gleichzeitigen Schwefelsäureaufschluss in Erwägung. Erfahrungsgemäss bewirken jedoch Oxydationsmittel bei anorganischen Ionenaustauschern eine Aktivierung der Adsorptionseigenschaften. Dies veranlasste uns zu prüfen, in welchem Masse die im Sedimentmaterial oft vorherrschende Tonkomponente adsorptive Wirkungen auszuüben imstande sei. Allein diese Frage erschöpfend zu prüfen, hätte zu weit geführt, und so begnügten wir uns mit einigen orientierenden Versuchen.

Moränematerial (I) aus einem Bohrprofil des Zürichsees wurde in $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ aufgeschwemmt. Hierauf filtrierten wir den säureunlöslichen Anteil ab und suspendierten diesen in einer $0,005\text{ n}$ Natriumoxalatlösung. Von dieser Aufschwemmung wurden Fraktionen mit Korndurchmessern $< 0,005\text{ mm}$ abgetrennt. Einen Teil dieses so gewonnenen Materials trockneten wir bei 80° C (II), der Rest wurde in einem Tondialysator mit einer Gleichspannung von 220 V während 24 Stunden von adsorbierten Fremd-Ionen gereinigt und anschliessend bei 80° C getrocknet (III).

Je 100 mg von I wurde in Aqua destillata aufgeschwemmt, $1\text{ mg PO}_4'''$ zugefügt und mittels $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ bzw. $n\text{-NaOH}$ so lange titriert, bis die Suspensionen den gewünschten pH-Wert von 2, 3, 4, . . . , 10 ergaben. Nach einstündigem Stehen bestimmten wir im Filtrat den verbliebenen PO_4''' -Anteil. Bei pH 2 erfolgte keine Adsorption, bei pH 3 blieben $0,6\text{ mg}$, bei pH 4 $0,9\text{ mg}$ und von pH 5 an bis pH 10 die gesamte zugesetzte PO_4 -Menge am Tonmaterial haften.

Genau gleich behandelten wir Proben von Material II und III. Dabei konnten wir von pH 2 bis pH 7 überhaupt keine Adsorption und von pH 8 bis pH 10 nur eine solche von $0,01\text{--}0,015\text{ mg PO}_4'''$ feststellen. Bei Material I muss vermutlich Eisenhydroxyd, welches am Ton haftete, adsorbierend gewirkt haben.

Ferner kochten wir Materialproben von I–III zu je 100 mg in $100\text{ cm}^3\text{ n/10 H}_2\text{SO}_4$, je $1\text{ mg PO}_4'''$ enthaltend, während 5 Minuten. Dabei wurde kein PO_4''' adsorbiert. Dampften wir hingegen die Proben zur Trockene ein und nahmen mit n -Schwefelsäure auf, so blieben die PO_4''' -Ionen quantitativ am Sedimentmaterial haften. Das gleiche trat ein, wenn Materialproben von I–III in saurer Lösung mit 10 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd versetzt und anschliessend nicht gekocht, gekocht oder zur Trockene verdampft wurden. Analoge Resultate erzielten wir bei Zusatz von Brom.

Wir stellen also fest, dass bei Behandlung von tonhaltigem Sedimentmaterial mittels Oxydationsmitteln die Adsorptionswirkung bedeutend erhöht wird und dass in unbehandelten, eisenhaltigen Sedimenten im pH-

Bereich von 3–10 PO_4''' -Ionen auch ohne Zusatz von Oxydationsmitteln vermutlich durch Eisenhydroxyde adsorbiert werden. Diese Orientierung genügte uns, um von einer Gesamtphosphorbestimmung durch Oxydation des Sedimentmaterials abzusehen. Die Festlegung der Phosphat-Ionen an Tonmineralien lässt sich ferner dadurch beweisen, dass nach Zerstörung der Silikate durch Alkalischmelze oder Aufschluss mittels konzentrierter Schwefelsäure die adsorbierten Phosphormengen wieder frei wurden.

Diese Feststellungen haben uns zur Schwefelsäure-Aufschlussmethode, wie sie von OHLE [122] und EINSELE [33] in der hydrochemischen Literatur beschrieben wurde, zurückgeführt, schon deshalb, weil nach dem Vorschlag von EINSELE [33] Gesamtstickstoff und Gesamtphosphor aus der gleichen im Kjeldahl-Kolben aufgeschlossenen Probe bestimmt werden kann.

Wie uns die Methoden der rationellen Analyse [18], [144] orientieren, vermag Schwefelsäure nicht alle Mineralien des Sedimentmaterials zu zersetzen, und so sahen wir uns genötigt, für die Bestimmung des Gesamt-titans in den Bohrprofilen des Zürichsees Sodaaufschlüsse durchzuführen. Einfachheitshalber zweigten wir von diesen einen Teil zur Gesamtphosphorbestimmung ab.

Die Mengen der zu bestimmenden Phosphate sind meist so klein, dass nur kolorimetrische Verfahren in Frage kommen.

Orthophosphat-Ionen bilden mit Ammoniummolybdat in saurer Lösung wasserlösliche Komplexe, welche unter Einwirkung von Reduktionsmitteln in lösliches Phosphormolybdänblau übergehen. In der Wasserchemie haben sich zwei Verfahren eingebürgert [1], die sich lediglich in der Verwendung des Reduktionsmittels unterscheiden. FISKE und SUBBAROW [43] führten als Reduktionskörper 1,2,4-Amino-naphtolsulfosäure ein, während TISCHER [167] in systematischen Untersuchungen die Verwendung von Zinnchlorür als Reduktionsmittel studierte. Neben Phosphorsäure bildet auch Kieselsäure mit Ammoniummolybdat in saurer Lösung gelbe Komplexe, welche sich ebenfalls reduzieren lassen. Wie wir feststellen konnten, sind beide Komplexbildungen weitgehend von der Molybdän- und Säurekonzentration abhängig. Die stöchiometrischen Verhältnisse bei der Komplexbildung von PO_4''' und SiO_3'' scheinen insofern voneinander verschieden zu sein, als der Phosphormolybdänkomplex mit weniger Molybdat-Ionen zustande kommt als der Silikomolybdänkomplex und sich ausserdem in grösseren Säurekonzentrationen bedeutend stabiler verhält als letzterer. Diese Gegebenheiten ermöglichen eine quantitative

kolorimetrische Phosphatbestimmung neben Kieselsäure. Pro 50 cm³ Volumen dürfen bei einem Säuregehalt von 0,5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure aber nicht mehr als 25 mg Ammoniummolybdat für die PO₄-Bestimmung zugefügt werden. Manche in der Literatur angeführte Reagenzienzusammensetzungen erlauben die einwandfreie Bestimmung von Phosphat neben Kieselsäure nicht. Die optimalen Konzentrationen fanden wir in den für die Untersuchung von Wasser gemeinsam vereinbarten Methoden der *Kantonalen und Städtischen Laboratorien Zürichs*.

Wie wir nach eingehendem Studium der Phosphatbestimmung bei Verwendung von Zinnchlorür als Reduktionsmittel feststellen konnten, hängt die Zuverlässigkeit dieser Methode weitgehend von der Zubereitung und Kontrolle des Zinnchlorürs ab, denn unter der Einwirkung von Sauerstoff wird dieses oxydiert, und zwar um so rascher, je verdünnter die Lösung ist. Es ist daher ratsam, eine möglichst konzentrierte, mit freier HCl versehene Stammlösung, hergestellt durch Lösen von Zinn in HCl [103], vorrätig zu halten und aliquote Teile vor der Bestimmung zu verdünnen.

Zu 50 cm³ Untersuchungsvolumen setzen wir 1 mg Sn⁺⁺ zu. Die Farbintensität verändert sich in Abwesenheit oxydierender Substanzen zwischen 0,2–1,0 mg Sn⁺⁺/50 cm³ um rund 2%. Bei höheren Zinnzugaben beobachtet man stärkere Farbvertiefung und, insbesondere nach einigem Stehen, Trübung durch ausfallende Zinnsäure. Es ist zweckmässig, mit einem Maximum an Zinn-Ionen zu arbeiten, um Spuren eventuell vorhandener Oxydationskörper reduzieren zu können. Dadurch müssen wir innerhalb gewisser Konzentrationen keine Beeinträchtigung der Farbreaktion durch störende Stoffe befürchten.

In Sedimentaufschlüssen wirken nebst 3wertigen Eisen-Ionen, die bis zu 0,1 mg Fe⁺⁺⁺/50 cm³ mit KCN für die Phosphorbestimmung maskiert werden können, auch freie Säure und höhere Konzentrationen an Natriumsulfat störend. Freie Säure kann zum Beispiel unter Verwendung des im sauren Bereich farblosen *p*-Nitrophenols neutralisiert werden. Dabei fallen aber Eisenhydroxyde aus, die PO₄⁺⁺⁺-Ionen stark adsorbieren. Aus diesem Grunde neutralisiert man zweckmässig mit Natronlauge bis zu beginnender Hydroxydfällung und tauscht die Eisen-Ionen an einem in der Natriumform vorliegenden Kationenaustauscher ein. Das Eluat versetzt man trotzdem mit etwas KCN, damit die infolge hohen Salzgehaltes eventuell nicht quantitativ abgetauschten Eisen-Ionen komplex gebunden werden. Erst dann neutralisiert man mit Lauge bis zur beginnenden Gelbfärbung von *p*-Nitrophenol. Die Erfahrung lehrte uns, dass vor Reagenzienzugabe die zu untersuchende Lösung wieder schwefelsauer gemacht werden muss.

Neutralisierte Aufschlüsse enthalten meist Kieselsäure in solchen Mengen gelöst, dass es im Moment der Zugabe von Ammoniummolybdat-schwefelsäure zu einer geringen Komplexbildung mit ihr kommen kann, die erst dann unterbrochen wird, wenn der grösste Teil des Reagens zugegeben und der nötige, tiefe pH-Wert erreicht worden ist. Die Zugabe von 0,2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure zu 50 cm³ neutralisiertem Eluat genügt, um die Kieselsäurekomplexbildung zu verhindern. Den Standardlösungen ist zur Kompensation der durch die Säurezugabe erfolgten Farbverminderung gleichviel Säure zuzufügen. Auch der Salzfehler kann durch entsprechende Behandlung der Standardlösungen umgangen werden. Der kolorimetrische Vergleich lässt sich nach 30 Minuten visuell oder mittels Photometer durchführen. Die Genauigkeit zwischen 0–20 γ P beträgt $\pm 1 \gamma$ P.

In neuerer Zeit haben VAN DALEN und DE VRIES [28] den störenden Einfluss von As⁺³, As⁺⁵, Pt⁺⁴, Se⁺², I⁻¹, S₂O₃⁻², S⁻², [Fe(CN)₆]⁻⁴ und [Fe(CN)₆]⁻³ sowie die von Ti⁺⁴ auf PO₄⁻³ maskierende Wirkung bei der Zinnchlorürmethode festgestellt. GÜBELI [62] empfiehlt zur kolorimetrischen Phosphatbestimmung ein modifiziertes Reagens nach ZINZADZE [182], das heisst durch Kadmium reduzierte Molybdänsäure.

Die Bestimmung des Sulfid- und Gesamtschwefels

Schwefel ist insbesondere am Aufbau der Eiweisskörper beteiligt. Wie wir aus verschiedenen Vorversuchen ersehen konnten und auch vermuteten, gelangen in den bis heute untersuchten Gewässern keine Sulfate zur Sedimentation, denn sie sind meistens gut löslich. Selbst Gips, welcher geologisch am ehesten als Sulfatquelle in Betracht fallen könnte, weist eine Löslichkeit von rund 2,4 g/l auf. Allochthone Schwermetallsulfide konnten wir bis jetzt in uferfernen Sedimenten nie finden, und so können wir vermuten, dass der Schwefelgehalt eines Sedimentes, sofern er nicht in allochthonem organischem Material festgelegt, eingeschwemmt wird, lediglich autochthoner Herkunft ist.

In einem oligotrophen See ist der Anfall an organischer Substanz gering. Es ist anzunehmen, dass der Schwefel beim Abbau der Eiweisskörper zu Aminosäuren und niederen Gärprodukten unter der Beteiligung von Aspergillusarten und anderer Bodenpilze [25] in Sulfate übergeführt wird. In dieser Form diffundiert er ins bodennahe Wasser. Es sind daher geringe Mengen an Schwefel zu erwarten. Anders in Seen, bei denen es zu periodischem Sauerstoffschwund am Seeboden kommt oder wo jahrein, jahraus das bodennahe Wasser sauerstofffrei ist, sei es infolge natürlicher, sei es durch künstlich beschleunigte Alterung. Während der aeroben Abbau-

phase, die bei leicht eutrophierten Seen zu Beginn der Stagnationszeiten noch auftreten kann, können wiederum auf bakteriellem Wege Sulfate gebildet werden. Mit zunehmender Stagnationszeit und vermehrtem Anfall an organischer Substanz, wie dies beim eutrophen See ja der Fall ist, sinkt der Sauerstoffgehalt fortwährend in den bodennahen Schichten; es stellt sich als Folgeerscheinung der anaeroben Abbau ein. Unter den zahlreichen Bakterien, die zur H_2S -Bildung aus organischer Substanz befähigt sind, zeichnen sich insbesondere *Escherichia coli* sowie *Clostridium*- und *Proteus*-arten aus [25]. Möglicherweise findet ein direkter Abbau schwefelhaltiger Aminosäuren durch *Achromobacter cystinovorum* [25] zu H_2S statt. Zahlreicher sind jene Schwefelbakterien, die aus gebildetem Schwefelwasserstoff Schwefel oder Sulfate entstehen lassen, welche wiederum bakteriell zu Schwefelwasserstoff reduziert werden können. In bodennahen Schichten ist meist genügend zweiwertiges Eisen vorhanden, um Schwefelwasserstoff je nach den Aktivitätsverhältnissen der H^+ -, HS^- - und Fe^{++} -Ionen auszufällen. Ein Auflösen von Eisensulfid findet durch Kohlensäure schon nach wenigen Sekunden nicht mehr statt, da die Alterung von Sulfidniederschlägen sehr rasch vor sich geht [34]. Im anaeroben Schlammmilieu wird also Schwefel angehäufter, und es ist anzunehmen, dass der Schwefelgehalt der Sedimente entsprechend dem Trophiegrad in abgestuften Mengen auftritt. Das ist nun nur bedingt richtig, denn für die Anhäufung von Schwefel, insbesondere für die Ausfällung als Sulfid oder in elementarer Form sind auch die Sauerstoffverhältnisse, die durch die hydrographischen Gegebenheiten beeinflusst werden, von Bedeutung. Wenn wir ferner bedenken, dass feste, flüssige und gasförmige Donatoren und Akzeptoren auch aus allochthoner, organischer Materie stammen können, so dürfen wir auch aus diesem Grunde eine Schwefelanhäufung nur als bedingten Hinweis für die trophische Entwicklung ansehen.

Die analytische Erfassung einzelner Schwefelkomponenten ist grundsätzlich möglich. Freier Schwefelwasserstoff kann in der Kälte durch Ausreiben mit Wasserstoff oder Stickstoff, Sulfid durch Zersetzen mit verdünnter Salzsäure und freier Schwefel durch anschließende Extraktion mit Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff fraktioniert bestimmt werden. Führt man den restlich verbleibenden Schwefel in einer oxydierend und Silikatverbindungen schmelzenden Masse in Sulfat über, so lassen sich schliesslich der organische Schwefel, der Sulfatanteil sowie die geringen Mengen an Thiosulfat-Ionen als Summe erfassen. In einem Wasserauszug einer separaten Schlammprobe ermittelt man endlich die Summe an Sulfat + Thiosulfat.

Solche Differenzierungen erfordern die Beschaffung einiger Gramm Analysensubstanz. Unter der weitgehend berechtigten Annahme, dass sämtlicher (ausser dem in allochthonem organischem Material gebundenen) Schwefel, gleichgültig in welcher Form er auch vorliegen mag, schliesslich nur autochthoner Herkunft ist, scheint uns eine Differenzierung in einzelne Schwefelverbindungen, die uns höchstens etwas über die rH-Verhältnisse aussagen könnten, nicht erstrebenswert. Der Anteil an Sulfid-Ionen lässt sich nun allerdings sehr leicht erfassen und fällt als anorganische Schwefelkomponente am meisten ins Gewicht. Aus diesem Grunde führen wir seine Bestimmung meistens durch. Im übrigen genügt uns die Ermittlung des gesamten Restschwefels, welcher zusammen mit dem Sulfidschwefel den Gesamtschwefel ergibt.

Der Rest- oder der Gesamtschwefel kann analytisch grundsätzlich auf zwei Arten ermittelt werden. Die Überführung von Schwefel und Schwefelverbindungen zu Sulfat durch Oxydation erfolgt auf nassem Wege zum Beispiel durch Druckerhitzung mit konzentrierter Salpetersäure nach CARIUS [168], mittels Bromwasser in saurer oder alkalischer Lösung oder trocken durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat nach LIEBIG [168], durch Glühen mit Soda und Magnesiumoxyd nach ESCHKA [168] usw. Die Reduktion von Schwefel und seinen Verbindungen zu Sulfid mit milden Reduktionsmitteln wurde von ST. LORANT [143], durch Aluminium von FIELD und OLDACH [40] geprüft. In neuerer Zeit hat LUKE [80] die Anwendung eines Gemisches von Hypophosphorsäure und Jodwasserstoffsäure studiert, und im Jahre 1952 publizierten JOHNSON und NISHITA [80] eine verbesserte Mikrobestimmung für Schwefel in pflanzlichem Material, Böden und Wässern. Von diesen Autoren wird als Reduktionsmittel eine Mischung von rotem Phosphor, Ameisensäure und Jodwasserstoffsäure empfohlen und der bei 115° C gebildete Schwefelwasserstoff im Stickstoffstrom in Zinkazetatlösung absorbiert. Zur kolorimetrischen Bestimmung kleinster Schwefelwasserstoffmengen wird die von FISCHER 1886 [42] empfohlene, später von ST. LORANT [143] und anderen übernommene Methylenblaufarbreaktion mit Dimethylparaphenylendiamin und dreiwertigen Eisen-Ionen in salzsaurer Lösung zur Anwendung gebracht. Die dabei entwickelte Blaufärbung kann elektrophotometrisch im Bereich von 1–300 γ S mit einer Genauigkeit von 2–5% erfasst werden. Die Reduktion der Schwefelverbindungen zu Sulfid birgt verschiedene Vorteile in sich. In erster Linie lassen sich sehr kleine Mengen an Schwefel mit hinreichender Genauigkeit quantitativ erfassen, was eine grosse Einsparung an Probematerial erlaubt. Ferner kann der Schwefel aus dem übrigen

Schlammmaterial isoliert und dadurch die Ausschaltung bei Fällungsreaktionen störender Stoffe bewirkt werden. Zunächst treibt man den Sulfidschwefel mit verdünnter Salzsäure aus der in einem Kjeldahl-Kölbchen eingewogenen Schlammprobe aus, adsorbiert diesen in Zink- oder Kadmiumazetat und bestimmt ihn kolorimetrisch oder jodometrisch. Daran schliesst sich im Kjeldahl-Kölbchen nach JOHNSON und NISHITA eine Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure und Perchlorsäure an, worauf ein aliquoter Teil für die Schwefelbestimmung nach der Reduktionsmethode entnommen werden kann.

Leider sind wir erst nach Abschluss der ersten Etappe unserer Schlammuntersuchungen auf die Literaturvorschrift dieser Feinmethode gestossen. Vorher blieb uns nichts anderes übrig, als die Gesamtschwefelbestimmung nach den üblichen Verfahren, das heisst durch Oxydation des Schwefels zu Sulfat und durch anschliessende Fällung mit Bariumchlorid, durchzuführen. Die Oxydation des nach der Sulfidaustreibung verbliebenen HCl-sauren Rückstandes erfolgte mit Bromwasser in alkalischer Lösung, nachdem wir uns in Testversuchen über den quantitativen Verlauf solcher Oxydationen an verschiedenen Testsubstanzen überzeugen konnten. Die Bromatlösungen wurden jeweils mehrmals zur Trockne eingedunstet, gegläht und das überschüssige Brom durch nachträglichen Zusatz von Salzsäure in der Siedehitze vertrieben. Obwohl Bariumsulfat mit einer Löslichkeit von $1,0 \cdot 10^{-4}$ Mol/l oder dem Löslichkeitsprodukt von $1,0 \cdot 10^{-10}$ den Inbegriff einer schwerlöslichen Verbindung darstellt und die gravimetrische Bestimmung am geeignetsten erscheint, bietet die Fällung von Sulfat mit Bariumchlorid in Gegenwart von anderen Ionen ebenso wie die Benzidinmethode [90] ansehnliche Schwierigkeiten. So ist die Adsorption und der Einbau von Fremdionen in das Kristallgitter von BaSO_4 schon lange bekannt [168]. Der Einfluss der Sulfat- und Bariumkonzentration, des Säuregehaltes, der Temperatur sowie von Al^{+++} , Fe^{+++} , ClO_3^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ und des Alters des Reagens auf die Kristallbildung wurden neuerdings gründlich untersucht [41]. Wesentlich bei der Sulfatfällung ist also die chemische Zusammensetzung des Mediums, in welchem die Fällung stattfindet, und in geringerem Masse die nebst der gravimetrischen Bestimmung des BaSO_4 üblichen Verfahren zur Bestimmung des überschüssigen Bariums [159] oder der freigesetzten Chromsäure [3], [136]. Unsere Sedimentaufschlüsse stellten in dieser Hinsicht alles andere als ideale Fällungsmedien dar, insbesondere wirkten sich die ansehnlichen Mengen an Aluminium- und Eisen-Ionen störend aus. Bei der Abscheidung dieser Ionen nach der Azetatmethode wurden stets Sulfat-Ionen mitgerissen, so dass wir uns

genötigt sahen, K-Kationenaustauscher (K-Dowex) zur Eliminierung in Anwendung zu bringen und damit Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{+++} und Al^{+++} gegen K^+ einzutauschen. Der hohe Elektrolytgehalt der KOH-Schmelzen erforderte für einen brauchbaren Austauschereffekt Wasservolumen von 200–300 cm³, was den an sich meist geringen prozentualen SO_4^{--} -Gehalt noch mehr verringerte und ein nachträgliches Einengen bedingte. Bei sämtlichen Serien wurden Standardlösungen, die gleichviel K_2SO_4 wie die Aufschlussproben enthielten, mitanalysiert. Die Bestimmung des BaSO_4 erfolgte gravimetrisch; das komplexometrische Verfahren [159] liess sich nicht anwenden, weil Eriochromschwarz meist durch Spuren verbliebener Oxydationsmittel verfärbt wird und ferner der für diese Methode nötige Kationenaustausch nie quantitativ erfolgte. Diese zeitraubende Sulfatbestimmung wurde nun neuerdings durch die bereits zitierte Reduktionsmethode mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure ersetzt.

Die Bestimmung der Oxydierbarkeit

Bei der chemischen Untersuchung mehrere Meter langer Bohrprofile aus dem Zürichsee führten wir Oxydierbarkeitsbestimmungen mittels KMnO_4 durch, in der Hoffnung, vergleichbare Werte über den Anteil an gesamter organischer Substanz einzelner Sedimentproben zu erhalten.

Grundsätzlich lassen sich nur Oxydierbarkeitswerte, die nach gleichen Methoden ermittelt werden, vergleichen. Für Oxydierbarkeitsmessungen im Schlamm eignete sich indessen keine der üblichen Vorschriften [125], denn mit diesen Verfahren wird dem oft bemerkenswerten Gehalt an Fe^{++} des Peloidmaterials, welcher entsprechend seinem KMnO_4 -Verbrauch eine beträchtliche Menge an organischer Substanz vorzutäuschen vermag, nicht Rechnung getragen. Um den Einfluss des zweiwertigen Eisens zu eliminieren, muss der Schlamm in verdünnter Schwefelsäure gelöst, dann alkalisch gemacht und mit Luftsauerstoff geschüttelt werden. Dabei führt man das zweiwertige Eisen in dreiwertiges über, ohne dass ein Überschuss an auf die organische Substanz während der Bestimmungszeit oxydierend wirkenden Oxydationsmitteln übrigbleibt. Anschliessend stellen wir wieder saures Milieu her. Beim Kochen von Sedimentmaterial mit verdünnter Schwefelsäure werden fortwährend Kohlehydrate und andere verseifbare organische Körper hydrolysiert. Die entstehenden Abbauprodukte werden von KMnO_4 laufend oxydiert. Wie wir aus Versuchen ersehen konnten, erreicht man im allgemeinen bei Verwendung von 200–300 mg Naßschlamm nach einstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure

weitgehend eine Sättigung an KMnO_4 -Verbrauch. Dies hat uns veranlasst, die Koch- und Oxydationsdauer in schwefelsaurer Lösung auf 1 Stunde festzulegen.

Die Bestimmung der chemischen und biochemischen Sauerstoffzehrung

Ein Mass für die Menge an aerob leicht abbaubarem organischem Material liefert uns die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes [1], [125]. Um den Sauerstoffverbrauch, der durch anorganische Stoffe bewirkt wird, zu eliminieren, ermittelten wir denjenigen des chemischen Anteils nach 5stündigem Stehen der aufgeschwemmten Probe [103]. Es ist bekannt [125], dass nach 5 Tagen die biochemische «Sauerstoffbedürftigkeit» der meisten Schlammproben nicht beendet ist. Daher haben wir es vorgezogen, den ermittelten Sauerstoffverbrauch nicht als Sauerstoffbedarf, sondern als *Zehrung* zu bezeichnen. Es schien uns ferner zweckmässig, die chemische Sauerstoffzehrung (CSZ) sowie die biochemische Sauerstoffzehrung (BSZ₅-CSZ) pro Gramm Trockensubstanz anzugeben bzw. auf die spezifische Jahresbelastung an Sedimentmaterial umzurechnen.

Die Bestimmung pflanzlicher Pigmentfarbstoffe aus Sedimentmaterial

BAUDISCH und EULER [14], BENADE [16], FOX, UPDEGRAFF und NOVELLI [46], FRÜH [50], JASTREBOVA [78], LUBIMENKO [98], RAUSER [137] und VALLENTYNE [174] wiesen in Süßwasser- und marinen Sedimenten Pigmente planktischer Organismen nach. Auch aus den Ablagerungen unserer Voralpenseen lassen sich mit Alkohol, Azeton oder Schwefelkohlenstoff gelbe, gelbgrüne oder orange Extrakte gewinnen.

In der Kryptogamenflora sind Chlorophylle und Karotinoide stark verbreitet [84]. Während Chlorophylle besonders lichtempfindlich sind und unter der Einwirkung des Fermentes Chlorophyllase von ihrem Phytolalkoholrest verseift in Chlorophyllide übergehen, erweisen sich die Xanthophylle, sofern sie nicht in isoliertem Zustande einer intensiven Belüftung durch Sauerstoff ausgesetzt sind, vermutlich als beständiger. Über ihre Zersetzung auf mikrobiologischem Wege ist uns nichts bekannt, und wir konnten auch nach aeroben und anaeroben Gärversuchen bei 21 und 37° C keine Verminderung des Xanthophyllanteiles auf Grund der Gesamtextinktionsmessung der Farbstoffextrakte vergärten Materials gegenüber den Pigmentauszügen unbehandelten Schlammes feststellen.

Wenn wir von der Überlegung ausgehen, dass der Phytoplankton-

produktion entsprechend Pigmente gebildet werden und ein Teil dieser auch ins Sediment gelangt, so liefern uns insbesondere die extrahierten Xanthophylle ein Mass für die Urproduktion und damit für den trophischen Zustand eines Sees.

In den meisten Algen treten die Karotinoidfarbstoffe gemischt auf. Das Vorherrschen gewisser Pigmente verleiht manchen Phytoplanktern eine charakteristische Eigen- und Vegetationsfarbe. So vermag zum Beispiel ein Gemisch von Myxoxanthin, Myxoxanthophyll und Oscilloxanthin *Oscillatoria rubescens* weinrot bis rotviolett zu färben. HARVEY [65], GARDINER [56], TUCKER [170] und RICHARDS [139] sowie RICHARDS und THOMPSON [140] führten Pigmentextraktionen zur quantitativen Analyse des Phytoplanktons aus. Wir sind mit VALLENTYNE [174] der Ansicht, dass auf Grund der Trennung einzelner Pigmente aus Sedimentmaterial Rückschlüsse auch auf frühere Planktonbiozönosen gezogen werden können. Vorerst verbleiben uns die Resistenz und eventuelle Umwandlungen einzelner Karotinoide bei der Lagerung zu prüfen.

Über das Verhalten der Pigmentfarbstoffe gegenüber den Adsorptionseigenschaften der Tone sind wir nicht orientiert. Tastversuche zeigten lediglich, dass zum Beispiel Chlorophylle in alkoholischer Lösung mengenmässig von Tonmineralien eher stärker adsorbiert werden als Xanthophylle. Leider gelang es bis heute nicht, die zwar geringen adsorbierten Farbstoffmengen im sauren oder basischen Milieu abzutauschen. Glücklicherweise werden jedoch die adsorbierenden Kräfte der Tone infolge Peptisation der Tonmineralien in den alkoholischen Extrakten stark herabgesetzt und die adsorbierte Xanthophyllmenge auf 1–10 γ/g Ton vermindert.

Zur Extraktion von Chlorophyllen und Karotinoiden aus pflanzlichem Material empfehlen WILLSTÄTTER und STOLL [179] 85prozentiges Azeton. Die Auftrennung in epi- und hypophasische Farbstoffe erfolgt nach der Verseifung durch Ausschütteln in Methanol und Petroläther [179]. Die Isolierung einzelner Farbstoffkomponenten wird meist auf chromatographischem Wege, durch Adsorption an Kolonnen von Puderzucker, Zinkkarbonat, Knochenasche usw. [84] oder auf Filterpapier mittels geeigneter Laufmittel erzielt [15]. Die Abtrennung mittels der Säulenchromatographie setzt grössere Farbstoffmengen voraus, als wir sie aus unseren Proben isolieren können, während die papierchromatographische Auftrennung, insbesondere hinsichtlich der in Kryptogamen auftretenden Farbstoffe unseres Wissens noch zu wenig ausgebaut ist. So sahen wir uns gezwungen, zunächst die Xanthophylle im Sedimentmaterial pauschal

nach einer besonders für Serienanalysen geeigneten spektrophotometrischen Methode zu bestimmen. Zwecks Vorstudien nahmen wir von alkoholischen Extrakten aus sehr alter Seekreide, aus rezentem und aus oscillatoriahaltigem Sedimentmaterial am Beckmann-Spektrophotometer Absorptionskurven für den sichtbaren Bereich des Lichtes auf und verglichen die Kurven mit denjenigen aus Alkoholextrakten von oscillatoriafreiem und ausgesprochenem *Oscillatoria*plankton (Abb. 9). Dabei absorbierten sowohl Extrakte rezenter Schlamme als auch solche aus einigen Jahrtausende alten Sedimentproben bei gewissen gleichen Wellenlängen am stärksten. Die Absorptionsmaxima deckten sich ferner mit jenen, die wir aus Extrakten von Grünalgenplanktern erhielten. Lediglich Alkoholauszüge aus Schlamm und Plankton mit *Oscillatoria*farbstoffen wiesen einen komplizierteren Verlauf mit mehr Nebenmaxima auf, entsprechend den rötlichen und violettbraunen Farbstoffanteilen an Myxoxanthophyll und Myxoxanthin [83]. Diese Feststellungen sprechen für die Erhaltung von Pflanzenfarbstoffen in Seesedimenten selbst über Jahrtausende hin. Ob sich bei der Lagerung kleinere strukturelle Veränderungen abspielen, bleibt noch zu untersuchen.

Bei der Verwendung von Äthylalkohol als Extraktionsmittel werden Karotine, welche in Alkohol praktisch unlöslich sind, nicht herausgelöst, so dass die Absorptionskurven nur noch Summationskurven der Chlorophylle und Xanthophylle darstellen. Für serienmässige spektrophotometrische Pigmentanalysen stand uns nur ein Lumetron-Photometer mit einem Filtersatz zur Verfügung. Entsprechend der beschränkten Filterzahl mussten wir unsere Absorptionsmessungen auf die Wellenlängen 660 m μ und 440 m μ beschränken. Die Chlorophylle *a* und *b* absorbierten bei Verwendung unserer Filter bei 440 m μ im Mittel rund 1,7mal so stark wie bei 660 m μ , während die Xanthophyllösungen bei 660 m μ praktisch keine Extinktion ergaben. Misst man daher die Absorption eines Extraktes bei 660 m μ und bei 440 m μ und zieht von der Extinktion bei 440 m μ das 1,7fache derjenigen bei 660 m μ ab, so verbleibt die Restextinktion für Xanthophylle, welche bei 440 m μ absorbieren.

Die Extraktion der Farbstoffe muss nach unseren Erfahrungen milde durchgeführt werden. Bei längeren Druckerhitzungen oder beim Kochen verfärben sich die Extrakte. Die besten reproduzierbaren Werte erhielten wir dann, wenn Schlammmaterial von 200–1000 mg in dickwandigen Reagensgläsern von rund 20 cm³ Inhalt mit 10 cm³ 96prozentigem Äthylalkohol versetzt, mit pergamentpapierumhüllten Korkstopfen verschlossen, während 1 Stunde bei 80° C im Trockenschrank belassen und etwa

Abbildung 9

alle 15 Minuten durch kreiselförmige Bewegung aufgewirbelt wurde. Nur in Schlammmaterial stark eutropher Seen und bei zu grossen Einwagen an solchem Material konnten durch eine Nachextraktion noch messbare Farbstoffmengen herausgelöst werden.

In diesen Extrakten liegen meist Xanthophyllgemische vor. Wir haben uns damit begnügt, in erster Näherung die Xanthophylle summarisch als «Blattxanthophyll» zu berechnen. Sein Hauptabsorptionsmaximum liegt bei 440 m μ . Nach dem Vorschlag von ZECHMEISTER [181] verwendeten wir als Vergleich eine Kaliumbichromatlösung. Eine 0,2prozentige Lösung von K₂Cr₂O₇ in 71 mm Schichtdicke ist mit einer Blattxanthophylllösung von 0,0284 g in 1 l Äther in 100 mm Schichtdicke äquivalent. Einer 0,2prozentigen Bichromatlösung in 100 mm Schicht würden daher 0,040 g C₄₀H₅₆O₂ entsprechen. Zur Aufnahme einer Eichkurve mussten wir die Kaliumbichromatlösung mindestens 8mal verdünnen, was der Farbkraft von nur noch 5 mg Blattxanthophyll je Liter Äther entspricht. 15 cm³ 0,025prozentige Kaliumbichromatlösung ergaben in 10 mm Schicht bei 440 m μ , entsprechend einem Gehalt von 75 γ C₄₀H₅₆O₂/15 cm³ Äther, eine Extinktion ($e = 2 - \log D\%$) von 0,31. Unsere Extrakte stellen zwar alkoholische Lösungen dar, doch fällt der Fehler, der sich ergibt, wenn wir für unsere alkoholischen Extrakte mit einer ätherischen Standardlösung rechnen, kaum ins Gewicht.

Die Bestimmung freier Kieselsäure

Die allgemein bekannte Tatsache, dass bei gesteinsdiagenetischen Vorgängen Kieselsäure frei wird, hatte uns bewogen, Sedimentmaterial verschiedener Lagerungszeit auf freie Kieselsäuren zu prüfen. Die meisten Sedimente enthalten Kieselsäure kristallisiert in Quarzsand oder chemisch gebunden in Ortho-, Ketten-, Band-, Schicht- und Alumosilikaten. Es ergab sich das analytische Problem, freie, amorphe Kieselsäure von dieser übrigen festgelegten abzutrennen. Die Eigenschaft von Kieselsäure, sich in Laugen zu lösen, wurde bereits 1897 von LUNGE und MILLBERG [102] zur Trennung löslicher von unlöslicher Kieselsäure im Ton und in Silikatgemischen ausgenutzt. Diese Autoren weisen darauf hin, dass Quarz in Kalilauge, nicht aber in 5prozentiger Sodalösung bei Siedehitze und nicht allzu feiner Körnung gelöst wird.

Amorphe Kieselsäuren, die sich mit der allgemeinen Formel

charakterisieren lassen, zeigen gegenüber OH-Ionen bedeutend bessere Löslichkeit als kristallisierte SiO_2 -Verbindungen.

Zunächst prüften wir an Testmaterial die Resistenz verschiedener kristallisierter SiO_2 -Verbindungen gegenüber OH-Ionen, um daraus optimale Bedingungen für die Extraktion freier Kieselsäure zu finden. Als Extraktionsmittel wählten wir $n\text{-Na}_2\text{CO}_3$ -Lösungen, in welchen Na_2CO_3 einem Hydrolysegleichgewicht unterworfen ist:

Freie Kieselsäure reagiert weiter mit OH'-Ionen nach der allgemeinen Gleichung:

Vom reaktionskinetischen Standpunkt aus gesehen, bestimmen zwei Vorgänge die Extraktionszeit: das Auflösen der SiO_2 als rein physikalischer Vorgang einerseits und der chemische Umsatz andererseits. Von diesen beiden Reaktionen ist die physikalische die geschwindigkeitsbestimmende. Es handelt sich dabei praktisch um den gleichen Prozess, welcher sich auch beim Auflösen eines Kristalls von der Oberfläche O in einem gleichmässig bewegten Lösungsmittel abspielt.

Beträgt die Sättigungskonzentration c_0 und ihre Konzentration in der Zeit t c_x , so folgt unter der Annahme (NOYES und WHITNEY in [32]), dass an der Grenzfläche zwischen Lösung und Kristall in jedem Moment Sättigung herrsche und daher für den Auflösevorgang die Diffusionsgeschwindigkeit massgebend sei, mit der die gesättigte Lösung wegdiffundiere, die Auflösegeschwindigkeit

$$\frac{dc_x}{dt} = k \cdot O (c_0 - c_x).$$

Die Einführung der Diffusionskonstanten D und der Grenzschichtdicke δ führt zu

$$\frac{dc_x}{dt} = \frac{D}{\delta} \cdot O (c_0 - c_x),$$

was einer anderen Form des Fickschen Diffusionsgesetzes entspricht, integriert

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - c_x} = \left(\frac{D \cdot O}{\delta} \right) t \quad \text{oder} \quad c_x = c_0 \left(1 - e^{-\left(\frac{D \cdot O \cdot t}{\delta} \right)} \right)$$

ergibt und somit der Form einer Reaktion erster Ordnung entspricht. Die aufgelöste Menge ist um so grösser, je länger die Einwirkungsdauer,

je grösser die Oberfläche der zu lösenden Substanz (möglichst kleine Partikel) und je intensiver die Diffusion erfolgt. Letzteres lässt sich durch kräftiges Schütteln, Rühren usw. erreichen.

Die experimentelle Untersuchung der Reaktionskinetik hätte zu weit geführt. In der Folge wurden lediglich SiO_2 -Modifikationen und SiO_2 -Verbindungen jeweils unter gleichen Bedingungen auf ihre Löslichkeit gegenüber $n\text{-Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung bei 18°C in Funktion der Zeit geprüft.

Untersuchungsmaterial

- A. Freie Kieselsäure von der Formel $(\text{H}_2\text{O})_m (\text{SiO}_2)_n$, amorph.
 1. Kieselgur, gegläht.
 2. *Diatomeen*plankton (60% *Synedra acus*, 30% *Fragilaria crotonensis*, 10% *Tabellaria fenestrata*), mit Alkohol gewaschen und bei 100°C getrocknet.
 3. Silicagel.
- B. Kristallisiertes SiO_2 .
 1. Quarzsand.
- C. SiO_2 -Verbindungen.
 1. Ortho-Silikat: Olivin (Mischkristalle von SiO_4/Mg_2 und SiO_4/Fe_2).
 2. Schichtsilikat: Kaolinit $\left\{ \begin{array}{c} \text{Si}_{16}\text{O}_{40} \\ (\text{OH})_{32} \end{array} \right\} \text{Al}_{16}$,
 Muskowitglimmer $\left\{ \begin{array}{c} \text{Si}_{12}\text{Al}_4 \\ (\text{OH})_8 \end{array} \right\} \text{Al}_8 \text{ } K_4$.
 3. Alumosilikate mit gitterartiger Struktur, Feldspate:
 Orthoklas $(\text{Si}_{18}\text{Al}_6\text{O}_{48}) K_6$,
 Plagioklas,
 Montmorillonit $(\text{Mg}, \text{Ca}) \text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.
- D. Sedimentmaterial aus dem Zürichsee (Bohrung Tiefenbrunnen).
 1. Illithaltiger Glazialton.
 2. Seekreide, rund 1 m über dem vorwiegend Glazialton enthaltenden Sediment.

Je 500 mg des zu feinstem Mehl (ausser Glimmer, welcher sich nicht so fein pulverisieren liess) im Mörser zerriebenen Materials wurden mit 50 cm^3 n -Sodalösung in Polyäthylenflaschen versetzt und infolge Fehlens einer grösseren Rühranlage alle 5 Minuten kräftig geschüttelt. Diejenigen Proben, welche mehr als 10 Stunden mit Sodalösung behandelt werden mussten, liessen wir mit Magnetrührern in Bewegung halten.

An den aufeinanderfolgenden Messzeiten wurden die Suspensionen durch Filterpapier (Schleicher & Schuell, Blauband Nr. 589) filtriert, mit einer der Sodalösung äquivalenten und vorausberechneten Menge 25prozentiger HCl neutralisiert und hierauf der SiO_2 -Gehalt kolorimetrisch bestimmt.

JOLLES und NEURATH [79] schlugen vor, die Eigenschaft von Ammoniummolybdat, in saurer Lösung mit Kieselsäure einen löslichen, gelben Komplex zu bilden, zur kolorimetrischen Bestimmung von SiO_2 auszunutzen. Auch Phosphorsäure reagiert mit Ammoniummolybdat, doch lässt sich dieser ebenfalls gelbe Komplex mit Oxalsäure zerstören.

Für die Bildung des gelben Silikomolybdänkomplexes soll pauschal folgende Gleichung gelten:

und daher sowohl die Molybdat- als auch die Säurekonzentration massgebend sein [79]. In neutralisierten Extraktionslösungen macht sich ausserdem der relativ hohe Salzgehalt im Sinne eines Salzfehlers geltend. Letzterer kann dadurch eliminiert werden, dass die Standardlösungen gleich vorbehandelt werden. ARMAND und BERTHOUX [5] empfehlen eine Molybdatkonzentration von etwa 5 mg/cm³. Wie wir aus Abbildung 10

Abbildung 10

ersehen, erzielt man mit einem Überschuss an 0,50–0,75 cm³ 39prozentiger HCl zur auf *p*-Nitrophenol neutralisierten Sodalösung die zeitlich konstanteste und zugleich intensivste Gelbfärbung.

Als Silikatstandardlösungen verwendeten wir Sodaauflösungen von gegläutem Diatomeenplankton. Ein Vergleich mit Kieselsäurestandardlösungen, welche aus SiCl₄ hergestellt wurden, zeigten sehr gute Übereinstimmung.

Die Bestimmung freier Kieselsäuren in Schlammmaterial brachte ein weiteres Problem mit sich. Sodaextrakte von Peloiden sind meist durch gewisse Humusstoffe, die beim Extraktionsvorgang ebenfalls herausgelöst werden, braun gefärbt und müssen zur kolorimetrischen Bestimmung der Kieselsäure eliminiert werden. Die Entfärbung der Lösungen mittels Kohle kann wegen gleichzeitiger Adsorption eines gewissen Anteils freier Kieselsäuren nicht erfolgen. Die Entfernung von Humusbestandteilen durch Zugabe flockender Elektrolyte lässt sich nicht quantitativ durchführen, und so zogen wir die Zerstörung organischer Bestandteile durch Wasserstoffsuperoxyd vor. In alkalischer Lösung bleichen bei 80° C die so behandelten Extrakte innert weniger Stunden aus. Problematischer hingegen gestaltete sich die Zerstörung überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds, welches in der Extraktionslösung schon in Spuren oxydierend auf Molybdat einwirkt und Gelbfärbung erzeugt. Ein kleinster Überschuss eines Reduktionsmittels hingegen reduziert den Silikomolybdänkomplex und bewirkt Blaufärbung. Bei der katalytischen Zersetzung durch Platinasbest konnte eine rasche Vergiftung des Katalysators beobachtet werden. Die elektrometrische Äquivalenzpunktbestimmung gestaltet sich bei Reihenuntersuchungen zu zeitraubend. Ein geeigneter Redoxindikator konnte nicht gefunden werden, und so versuchten wir, das überschüssige H₂O₂ in salzsaurer Lösung mittels Na₂SO₃ bei 60–80° C bis zum Auftreten des SO₂-Geruches zu titrieren. Dabei wird, solange H₂O₂ vorhanden ist, gebildete schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert. Ein Überschuss an schwefliger Säure zersetzt sich rasch durch fortwährenden Zerfall in SO₂.

Die Ergebnisse der Extraktionsversuche an Testmaterial sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst und ein Teil der Resultate in Abbildung II so dargestellt, dass die Flächeninhalte der Kurven in guter Näherung den jeweils herausgelösten Mengen an Kieselsäure entsprechen.

Die Versuche zeigten, dass amorphe Kieselsäuren, wie sie in den Testsubstanzen Kieselgur und «Silicagel» vorlagen, eine um Zehnerpotenzen grössere Auflösegeschwindigkeit gegenüber kristallisierten SiO₂-Verbindungen aufweisen.

*Kieselsäure-Löseversuche an verschiedenen Materialien*In n-Sodalösung gelöste Menge SiO_2 in mg, berechnet auf 1000 mg Substanz

	10 min	20 min	30 min	60 min	2 h	5 h	10 h	24 h	48 h
<i>Material:</i>									
Kieselgur, gegläht	0,15	0,30	0,40	0,75	1,40	2,90	5,75	10,50	18,55
Silicagel	0,65	1,40	2,20	4,00	7,55	18,50	36,35	75,10	135,2
Diatomeenplankton, getrocknet	0,70	1,35	2,05	3,85	7,15	14,35	22,20	35,25	44,6
Seekreide aus dem Zürichsee	0,36	0,71	0,98	1,00	1,01	1,04	1,09	1,16	1,25
Tonige Ablagerungen der Spätglazialzeit	0,01	0,03	0,05	0,16	0,41	1,21	1,52	1,87	2,07
Quarzsand	0,00	0,01	0,02	0,06	0,06	0,15	0,30	0,62	1,00
Olivin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,10
Orthoklas	0,00	0,00	0,02	0,07	0,12	0,50	0,65	0,75	0,95
Plagioklas	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,07	0,12
Montmorillonit . . .	0,02	0,06	0,15	0,45	0,85	1,30	1,55	1,60	1,65
Kaolinit	0,02	0,06	0,14	0,45	0,85	1,35	1,50	1,65	1,70
Muskowitglimmer	0,00	0,01	0,02	0,05	0,13	0,35	0,75	1,10	1,75

Diatomeenplankton verhält sich in bezug auf Alkaliresistenz ähnlich wie amorphe Kieselsäuren.

Wie aus Abbildung 11 hervorgeht, lässt sich der grösste Anteil an amorpher Kieselsäure aus Sedimentmaterial bereits innert 1 Stunde herauslösen, ohne dass gleichzeitig vorhandene kristallisierte Kieselsäureverbindungen merklich angegriffen werden. Lediglich die Tonminerale Montmorillonit und Kaolinit vermögen während 1 Stunde solche Mengen an SiO_2 abzugeben, die störend ins Gewicht fallen könnten. Ihr besonders häufiges Auftreten längs eines Bohrprofils kann nötigenfalls durch die Methoden der Thermodifferentialanalyse [74] nachgewiesen werden.

Die Vermutung, dass sich in älteren tonhaltigen Sedimenten freie Kieselsäure in merklichen Mengen vorfinde, erwies sich indessen als unrichtig, vielmehr gelang es, aus besonders kalkreichen, vorwiegend autochthonen Sedimenten, freie Kieselsäure zu extrahieren, während kalkreiche Einschwemmungsschichten praktisch frei von solcher waren. Die Extraktionswerte fielen am höchsten in der rezenten Sapropelzone oder in älteren, auffallend fossilienhaltigen Sedimenten aus. Dies führte zur Vermutung, dass ein gewisser Zusammenhang zwischen Trophiegrad und Gehalt an freier Kieselsäure bestehen müsse. Woher stammt nun diese freie Kieselsäure?

Öfters diskutiert wird die Frage über die Resistenz der Kieselalgen in älteren Sedimenten. Pollenanalytiker weisen darauf hin, dass die Zahl der Diatomeen mit zunehmendem Sedimentalter, insbesondere in kalkreichen Sedimenten, abnehme. Auch wir stellten an unseren Bohrprofilen aus dem Zürichsee eine Abnahme der Kieselalgen, vor allem aber eine Änderung in der Diatomeenvergesellschaftung fest. Während im Sediment des Zürichsees heute vorwiegend *Tabellaria fenestrata* var. *lacustris* Meister, eine Diatomee, die im Plankton unserer Seen vor 1900 selten war, vorherrscht, findet man in Sedimenten vor der Jahrhundertwende vorwiegend *Cyclotella*- und *Melosira*-arten, in weit älteren Ablagerungen *Tabellaria flocculosa*, verschiedene *Cymbella*- und *Cymatopleura*-arten.

Die Zahl der Zellen entspricht selbst in den älteren Vegetationsperioden denjenigen Werten, die einem oligotrophen See zugeordnet werden können. Gelegentlich findet man beschädigte Diatomeenzellen. Es ist jedoch meist schwer zu entscheiden, ob wirklich korrosive und nicht nur mechanische Zerstörung vorliegt. TUTIN-PENNINGTON [171] fand selbst die zu den feinsten Diatomeenformen gehörende *Asterionella formosa* bis in 5 m Sedimenttiefe, das heisst in Ablagerungen der Birken-Föhren-Zeit, gut erhalten. Es dürfte wahrscheinlich sein, dass eine Kieselalge, welche in

Abbildung 12

Seekreide und damit in einem leicht alkalischen Milieu von pH 7,5–8,4 eingebettet ist, von dem bei der Kalziumkarbonathydrolyse gebildeten Kalziumhydroxyd korrodiert wird. Die Korrosionsschicht dürfte jedoch die Diatomee deshalb vor weiteren Angriffen schützen.

Diese Vorgänge lassen sich wie folgt formulieren:

1. Hydrolyse des CaCO_3 im Schlamm:

2. Korrosion der Kieselalge:

Kalziumsilikat löst sich nun wie amorphe Kieselsäure in n-Sodalösung und ergibt uns einen Anteil an freier Kieselsäure. Es ist zu erwarten, dass zwischen der gesamten Oberfläche, welche die sedimentierten Diatomeen der Korrosion aussetzen, und dem Gehalt an freier Kieselsäure eine Beziehung bestehen sollte. Dank den Untersuchungen von EINSELE und GRIM [35] über Gewichte der Kieselalgen sind wir ja in der Lage, auf Grund von Diatomeenauszahlungen im Sedimentmaterial annähernd ihren ursprünglichen Gewichtsanteil zu berechnen und diesen in erster Näherung an Stelle der Oberfläche in Relation zur freien Kieselsäure zu setzen. Die statistische Auswertung zeigt aber (Abb. 12), dass kein eindeutiger Zusammenhang zwischen freier Kieselsäure und geformter Diatomeenkieselsäure besteht. Am ehesten lassen sich Relationen in ein und demselben Gewässer finden. Oft stellen wir, gemessen an der organismisch gebundenen Diatomeenkieselsäure, 50% und mehr an freier Kieselsäure fest. Dieser hohe Anteil lässt sich auch nicht durch Blindwerte, die sich aus der Extraktion ergeben könnten, erklären, denn sie betragen höchstens 0,1 bis 0,2 mg/g Tonmaterial. Wir sehen uns also genötigt, nach anderen Kieselsäurequellen zu suchen. Insbesondere vermuten wir, dass leicht extrahierbare Kieselsäure ausser von Diatomeen auch aus anderen Planktonorganismen stammen könnte. Schliesslich findet man im Sedimentmaterial sehr oft zahlreiche Gehäuse beschalter Amöben, und es scheint uns nicht ausgeschlossen, dass Kieselsäure als Kittsubstanz vorliegen könnte. Schliesslich macht OHLE [123] auf die Humosilikatbildung zwischen Kieselsäure und Humussäuren in humosen Gewässern aufmerksam. Humosilikatkomplexe sind auch aus landwirtschaftlich genutzten Böden bekannt [47].

Obwohl wir noch nicht genügend genau über die Herkunft der freien Kieselsäure orientiert sind, so stellen wir doch fest, dass sie im direkten Zusammenhang mit der Eutrophierung steht und damit einen wertvollen

Indikator zur Identifizierung der Seenentwicklung darstellt. Besonders deutlich lassen sich auf diese Weise Einschwemmungsschichten erkennen, welche praktisch frei oder arm an freier Kieselsäure sind und oft auf Grund anderer chemischer und physikalischer Daten nicht genügend sicher als solche erkannt werden können.

Die Bestimmung von « Humussäure »

Zahlreiche Beobachtungen an Sedimentproben zeigten, dass die Seeböden unserer Voralpenseen unter anderem nicht nur mit autochthonem, sondern auch allochthonem organischem Material belastet werden. Insbesondere finden wir feinstes pflanzliches Material von Wiesen, Äckern und bewaldeten Ufergebieten teils diffus verteilt dem übrigen Sediment beigemischt, teils in oft deutlich hervorstechenden Sedimentzwischenlagen angereichert. Die analytische Unterscheidung allochthoner organischer Beimischungen von anfallendem autochthonem Material dürfte wohl kaum möglich sein. In der organischen Substanz der Landvegetation sind, wohl im Gegensatz zu den kurzlebigen Plankterzellen, Lignin und dessen Umwandlungsprodukte vorhanden, die mit den allochthonen organischen Einschwemmungen ins Sediment gelangen. Die Bestimmung von Lignin und ligninähnlicher Stoffe, welche nach der Hydrolyse mit 72–80prozentiger Schwefelsäure durch Aufschluss mit Azetylbromid leider nur ungefähre Werte liefert, hätte uns nur unbefriedigende Resultate geboten. Ebenso fehlerbehaftet sind die Ligninbestimmungen mittels Dioxan [95] oder Benzylalkoholextraktion [95].

Bei der Extraktion freier Kieselsäure färbten sich, wie bereits erwähnt, die sodaalkalischen Extrakte gelbbraun. Das gleiche beobachteten wir auch, wenn zuvor das Material zur Abtrennung der Pigmentfarbstoffe mit Äthylalkohol behandelt wurde. Bei den durch n-Sodalösung herausgelösten, in Äthylalkohol unlöslichen, gefärbten Körpern handelt es sich insbesondere um Humussäuren und andere bei der Humifizierung auftretende Zwischenprodukte. Aber auch ein Teil der unzersetzten Pflanzenstoffe, unter anderem Lignin und dessen primäre Rotteprodukte, werden von Alkalien angegriffen [153]. Ein Mass für die gesamte Menge solcher extrahierter Stoffe liefert uns die Extinktionsmessung, zum Beispiel bei 365 m μ . OSTWALD und STEINER [127] sowie SPRINGER [154] zeigten, dass das Gesetz von BEER-LAMBERT auch für Humussäure in Ammoniak-, Soda- und Natronlaugeextraktlösungen Gültigkeit besitzt. STADNIKOFF und MEHL [155] wiesen auf die Lichtempfindlichkeit von Humatlösungen hin,

was SPRINGER und SOUCI [153] bestätigen konnten. Aus diesem Grunde sind quantitative Humussäurebestimmungen unmittelbar nach der Extraktion vorzunehmen. Die Extinktion rechnen wir auf 1 g Trockensubstanz um und nennen diese Grösse, entsprechend der Hauptkomponente der extrahierten Farbstoffe, «Humussäurewert». Er kann uns wohl in den meisten Fällen vergleichsmässig über den Gehalt an allochthonem organischem Material orientieren.

Orientierende Untersuchungen zum Problem der Umbildung organischer Substanz bei der Lagerung

Bei der Untersuchung organischer Bestandteile tauchten auch Fragen über das Schicksal der organischen Substanz bei der Lagerung auf. Es ist ja anzunehmen, dass einmal abgelagertes Sedimentmaterial noch einige Jahre lang durch Mikroorganismen nachzersetzt wird, insbesondere im dünnflüssigen Faulschlamm, wo stets Methan-, zelluloseabbauende-, nitrat- und sulfatreduzierende Bakterien nachgewiesen werden können, deren Gärprodukte teilweise gasförmig sind und somit der üblichen Analyse entgehen.

Nur auf Grund des Bakterienvorkommens wäre es nicht möglich, uns ein Bild über die biologische Aktivität im Boden zu machen [138]. Ein solches können wir uns besser durch Vorlage von Testmaterial verschaffen. Diese Messungen liefern uns allerdings nur Vergleichswerte, denn jedes Testmaterial, namentlich die Eiweisse, weisen voneinander sehr verschiedene Abbauwerte auf. In Abbildung 13 sind zum Beispiel die halbjährigen Abbauwerte der in einen 60 cm langen Bohrkern eingezogenen Zellulose- und Eiweisstestschnüre in Funktion der Schlammtiefe dargestellt. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass im Seeboden nicht nur eine Abbautätigkeit stattfinden kann, sondern dass sie innerhalb der schwefel-eisenreichen Faulschlammzone am intensivsten verläuft. In den hellen Schlammportionen werden Eiweisse bis in etwa 30 cm, Zellulose bis in etwa 50 cm Tiefe zersetzt. Der Abbau von Rohseide verläuft rund 2–3mal langsamer als derjenige von Rohbaumwolle. Aber auch diese Testschnurmethode vermag uns nur zu sagen, ob ein Abbau von Zellulose und Eiweiss möglich ist oder nicht, nicht aber, in welchem Masse bereits teilweise ausgefaultes Material noch weiter abgebaut wird. Für die Interpretation der Ergebnisse an Testschnüren wirkt ferner die Feststellung erschwerend, dass teilweise zersetzte Testschnüre von Kalk- und Eisenoxydkrusten überzogen werden und daher der Abbau organischer Substanz möglicherweise durch solche Inkrustierungen gehemmt wird.

Die biologische Aktivität längs eines Bohrprofils aus dem Zürichsee.

Abbildung 13

Ferner könnte die Bildung von Humusstoffen als Hinweis für die Zersetzungsprozesse im Seeboden gewertet werden. Liesse sich beispielsweise bei einem See eine jährlich mehr oder weniger konstante Einschwemmung humusbildenden Materials voraussetzen, so müssten, falls sich im Seeboden Humifizierungsprozesse abspielen, die untersten und ältesten Partien eines Bohrprofils bei der Extraktion mit n-Sodalösung die höchsten Humussäurewerte ergeben. Wir erhielten, falls wir als Analoga zu den in der Bodenkunde üblichen Begriffen, Humifizierungsgrad, Zersetzungsgrad, Humifizierungszahl usw., die Humussäurewerte mit 100 multiplizierten, durch den gesamten Kohlenstoffgehalt in Milligramm von 1 g Trockensubstanz dividierten, der Humifizierung entsprechend bei gleichbleibender Planktonproduktion eine höhere Verhältniszahl (Humifizierungszahl). In den Analysenergebnissen der Sedimentuntersuchungen haben wir grundsätzlich überall die Humifizierungszahl berechnet. Die Frage zu beantworten, ob und unter welchen Bedingungen Humifizierungsprozesse in Seesedimenten sich vollziehen, dürfte aber mehr Analysenergebnisse erfordern, als wir im Rahmen dieser Arbeit liefern konnten.

Ein charakteristisches Kennzeichen der Humifizierung ist die prozentuale Zunahme der organischen Substanz an Kohlenstoff und eine gleichlaufende prozentuale Abnahme des Sauerstoffgehaltes. An einem unserer Bohrprofile, welches uns Ablagerungsmaterial in lückenloser Folge bis in die Eiszeit lieferte, versuchten wir an der im Sedimentmaterial vorhandenen organischen Substanz Inkohlungsvorgänge nachzuweisen. Zu diesem Zwecke liessen wir die C-, H-, O- und N-Anteile des organischen Materials aus den Sedimenten verschiedenen Alters nach Vorbehandlung mit verdünnter Salzsäure nach Methoden der Elementaranalyse bestimmen und verglichen die Ergebnisse mit den in Abbildung 14 nach ZOLCINSKY [183] dargestellten Daten über die Umbildung organischer Substanz in geologischen Zeiträumen. Die Ergebnisse dieser Elementaranalysen zeigten gerade das Gegenteil des Erwarteten. Wenn wir von gewissen Unstetigkeiten im Kurvenverlauf absehen, so stellen wir mit zunehmendem Alter der organischen Substanz eine Tendenz der Abnahme des prozentualen Kohlenstoffanteiles und eine Zunahme des prozentualen Sauerstoffanteiles fest. Die höchsten C-Werte fanden wir überall dort, wo gleichzeitig FeS im Sedimentmaterial vorhanden war und von einem anaeroben Zersetzungsmilieu zeugte. Die elementaranalytische Untersuchung der organischen Substanz lässt uns keine Inkohlungsvorgänge erkennen; hingegen gewinnen wir aus den Ergebnissen den Eindruck, dass die frisch abgelagerte organische Substanz je nach aerober oder anaerober Zersetzung, im Falle der Ver-

Der Vorgang der Umbildung pflanzlicher organischer Stoffe
in geologischen Zeiträumen (nach J. Zolcinski)

Abbildung 14.

C,H,O,N-ANTEILE DER ORGANISCHEN SUBSTANZ
AUS SEDIMENTMATERIAL VERSCHIEDENEN ALTERS.

wesung teilweise in ausgesprochen sauerstoffreiche und stickstoffarme Verbindungen, zum Beispiel organische Säuren, im Falle der Vermoderung und Fäulnis in sauerstoffarme und eher stickstoffreiche Verbindungen umgewandelt wird.

Wie wir aus den in diesem Abschnitt knapp geschilderten Versuchen ersehen konnten, stösst man bei der Prüfung der im Seeboden wirklich herrschenden biologischen Aktivität auf grosse Schwierigkeiten. Es wird zu prüfen sein, ob sich die von PERFILIEV [130] vorgeschlagene Methode der Ermittlung von Ätzfiguren auf in Bohrkerne eingeführten Metallflächen für die Abschätzung der biologischen Aktivität wirklich eigne und eventuell ausbauen lassen wird.

Die chemische Untersuchung anorganischer Sedimentbestandteile

Einleitend wurde darauf hingewiesen, dass sich die Sedimente unserer Voralpenseen nebst einem meist geringen Anteil an organischer Substanz zum grössten Teil aus anorganischem Material – allochthoner und autochthoner Herkunft – zusammensetzen. Als anorganische Komponenten finden sich im Sedimentmaterial unserer Alpen- und Voralpenseen vorwiegend Silikate, ferner Quarz, Dolomit, Kalziumkarbonat und -phosphat, Eisenhydroxyde, -sulfide und -phosphate sowie Manganihydroxyde und eventuell -phosphate. Es mag vom limnologischen Standpunkt aus interessant sein, die Ablagerungen in bezug auf ihre Herkunft differenzieren zu können. Eine solche Unterscheidung ist nun leider nicht für sämtliche Sedimentkomponenten durchführbar und wäre, falls sie auch in den Bereich der Möglichkeit fallen würde, für die Beurteilung und Verfolgung der trophischen Entwicklung eines Sees durchaus nicht geeignet. Die Ablagerung im Epilimnion gebildeter Sedimente wird nämlich weitgehend durch den Chemismus im Hypolimnion bestimmt, indem in bodennahen Wasserschichten mit zunehmendem Trophiegrad die Produktion von Kohlensäure ebenfalls zunimmt und somit säurelösliche Sedimente teilweise vor Ankunft am Seeboden wieder gelöst werden.

Für unsere Untersuchungen schien die Herstellung von salzsauren Auszügen zur Bestimmung von säurelöslichem Kalzium, Magnesium, Eisen und Aluminium sowie die Abtrennung des HCl-unlöslichen Anteils im Hinblick auf eine anschliessend durchzuführende Schlämm-, Silikat-, Thermodifferential- und mikroskopische Körneranalyse das Gegebene.

Bei der Bearbeitung von Bohrprofilen aus dem Zürichsee interessierten wir uns auch um Fragen der Gesteinsdiagenese, die sich unter anderem in

der Bildung von Tonmineralien aus gewissen Muttergesteinen äussert. Nach IBERG [74] lässt sich auf Grund zahlreicher Literaturangaben etwa folgendes Schema der Mineralumwandlung im Boden anführen:

Über Umbildungsbedingungen und -vorgänge bestehen zahlreiche Hypothesen. Nach Untersuchungen von CORRENS [27] und HÉNIN [66] sollen Silikate vollständig in Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure-Ionen zerlegt werden, die sich durch Kristallisation zu Tonmineralien zusammenlagern. Aber auch der direkte Schichtebenenab- und -umbau der strukturell verwandten Glimmern und Tonmineralien ist denkbar. Es schien uns durchaus möglich, dass bei solchen Umwandlungen Kalium- und Natrium-Ionen sowie Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd freigesetzt werden und dass daher die Bestimmung dieser Komponenten möglicherweise Anhaltspunkte über das Stattfinden solcher Vorgänge liefert.

Während freigesetztes Aluminium im salzsauren Auszug gelöst vorliegt und zusammen mit den durch HCl ebenfalls gelösten Kalzium-Magnesium- und Eisen-Ionen aus einer Schlammprobe analysiert werden kann, musste die Bestimmung freier und adsorbierter Kalium- und Natrium-Ionen auf flammenphotometrischem Wege durch vorherigen Austausch mit n-Ammonazetatlösung aus einer separaten Schlammprobe erfolgen.

Ergebnisse von Gesteinsanalysen [116] zeigen, dass Titan neben anderen ebenfalls pflanzenphysiologisch wirksamen Spurenelementen, wie Molybdän, Vanadium usw., mengenmässig am häufigsten auftritt. Nennenswerte Konzentrationen an Titan fanden GRIEL und ROBINSON [58] in planktischen Diatomeen und Seeböden. Es interessierte uns daher zu erfahren, ob dieses Element in vorwiegend biogenen Ablagerungen des Zürichsees in grösseren Mengen zu finden ist als in den ausgesprochen tonigen Ablagerungen der Spätglazialzeit.

Die Bestimmung des dem Verhalten von Eisen im limnischen Kreislauf nahestehenden Mangans bezogen wir ebenfalls in unser Untersuchungsprogramm ein.

Die Trennung HCl-löslicher Anteile von HCl-unlöslichem und die Bestimmung von säurelöslichem Aluminium, Eisen, Kalzium und Magnesium

Aus Vorversuchen, in denen wir Sedimentmaterial mit Salzsäure verschiedener Konzentrationen behandelten, ging hervor, dass besonders die

Menge des durch Salzsäure löslichen Eisens von der Säurekonzentration, von der Einwirkungsdauer und der Temperatur abhängig ist. Wir prüften nun, ob eventuell bei der Herstellung von salzsauren Auszügen bei Zimmertemperatur Tonminerale angegriffen werden. Dies hätte am einfachsten und exaktesten nach dem thermodifferential-analytischen Verfahren durchgeführt werden können, doch mussten wir Umstände halber darauf verzichten.

Glazialton wurde mit je 50 cm³ HCl verschiedener Konzentration versetzt und durch Magnetrührer fortwährend in Suspension gehalten. Nach bestimmten Zeiten filtrierten wir die Aufschwemmungen und ermittelten im Filtrat Ca, Mg, Fe, Al und SiO₂. In einer Nachbehandlung mit n-Sodalösung versuchten wir jeweils, eventuell abgeschiedene und auf dem Filter haftende Kieselsäure während 15 Minuten zu lösen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind nachstehend kurz zusammengefasst. Eine durch Sodaauflösungen ermöglichte Totalanalyse lieferte uns den gesamten Gehalt des Sedimentmaterials an Kalzium, Magnesium und Eisen. Wir stellten fest, dass sich Ca⁺⁺ und Mg⁺⁺, wie zu erwarten war, rasch quantitativ herauslöst, sofern diese Ionen nicht in kristallisierten Kieselsäureverbindungen festgelegt sind, was in dem hier untersuchten Falle lediglich für Kalzium zutrifft. Sehr resistent verhält sich hingegen das Eisen. Aus Sedimentsuspensionen, die während 24 Stunden in konzentrierter Salzsäure aufgeschwemmt blieben, lösten sich immer noch kleine Mengen an Eisen heraus, möglicherweise deshalb, weil von diesem Zeitpunkt an bereits ein langsamer Zerfall von kristallisierten Kieselsäureverbindungen stattfindet. Wir erachten es auf Grund dieser Ergebnisse als zweckmässig, salzsaure Auszüge mittels konzentrierter Salzsäure bei Zimmertemperatur während einer Einwirkungsdauer von 24 Stunden herzustellen.

Die Bestimmung kleinster Mengen von *Aluminium*-Ionen lässt sich am besten auf kolorimetrischer Basis durchführen. Eisen stört bei sämtlichen Farbreaktionen und muss eliminiert werden. Zu diesem Zwecke tropft man einen aliquoten Teil der salzsauren Lösung in Natronlauge und führt damit die Al⁺⁺⁺-Ionen in AlO₂'-Ionen über. Zur kolorimetrischen Bestimmung verwendeten wir die mit Aluminium einen Farblack bildende Aurintrikarbonsäure in ammonazetatgepufferter Lösung [93]. Dadurch wird die pH-Empfindlichkeit eliminiert. Leider erreicht die Komplexbildung keine zeitliche Konstanz, so dass es zweckmässig ist, kolorimetrische Vergleiche visuell mit Standardlösungen vorzunehmen und dazu Proben und Testlösungen möglichst gleichzeitig anzusetzen.

Der Abscheidung von *Eisen*-Ionen aus dem salzsauren Auszug nach der

Azetatmethode [168] muss eine Oxydation vorangehen, denn sämtliche Eisen-Ionen müssen zur Bildung des schwerlöslichen Trimetall-Hexazetatotrioxo-Körpers $[\text{Me}_3\text{Ac}_6(\text{OH})_2]\text{OH}$ in dreiwertiger Form vorliegen. Zu diesem Zwecke neutralisierten wir das restliche salzsaure Filtrat mit NaOH bis zur beginnenden Eisenhydroxydfällung (pH 3–4), fügten dann 0,2 cm³ konzentrierte HCl zu und oxydierten durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd. Durch Zusatz von festem Ammonazetat und Erhitzen fällt das Fe⁺⁺⁺ schon bei pH 4,1 quantitativ aus und kann durch Filtration von den Kalzium- und Magnesium-Ionen getrennt werden. Zur massanalytischen Bestimmung von Fe⁺⁺⁺ im durch Salzsäure gelösten Niederschlag zogen wir die komplexometrische Methode von SCHWARZENBACH und WILLI [150] bei. Es handelt sich dabei, wie bei den nachfolgend beschriebenen Methoden, um eine direkte Titration von Metallen unter Verwendung von meist metallspezifischen Indikatoren, die mit dem zu bestimmenden Metall einen gefärbten Komplex erzeugen und einen Farbwechsel ergeben, wenn mit Komplexon die letzte Spur an Metallion ins Komplexonat übergeführt und dem Indikator entzogen worden ist [149].

Die Anionen des Dinatriumsalzes der Brenzkatechin-3,5-disulfonsäure «Tiron» bilden mit Fe⁺⁺⁺-Ionen im Gebiet von pH 2–3 einen grünblau gefärbten Komplex, welcher bei der Titration mit dem Dinatriumsalzdihydrat der Äthylendiamintetraessigsäure «Komplexon III» in eine kanariengelbe Färbung übergeht.

Auch die Bestimmung von Kalzium- und Magnesium-Ionen im eisenfreien Filtrat führten wir auf komplexometrischer Basis durch. Als Indikator für die Ca-Titration empfehlen SCHWARZENBACH und GYSLING [148] das Ammonsalz der Purpursäure «Murexid», welches bei pH 11 eine Färbung von Blaupurpur aufweist und mit Ca⁺⁺ einen roten Komplex bildet. Massanalytisch nachweisbare Mengen an Kobalt, Nickel und Kupfer, welche mit «Murexid» gelbgefärbte Komplexe eingehen, sind in den salzsauren Auszügen nicht vorhanden, während die Komplexbildung von Magnesium mit diesem Indikator infolge sehr geringer Stabilität des Komplexes analytisch nicht ins Gewicht fällt [149].

Für die Ermittlung von Magnesium wird üblicherweise kein metallspezifischer Indikator verwendet, sondern unter Anwendung des vielseitig ansprechenden Komplexbildners «Eriochromschwarz T» die Summe von Ca⁺⁺ + Mg⁺⁺ erfasst und der vorher für Ca⁺⁺ ermittelte Wert in Abzug gebracht. Die Titration mit diesem Indikator erfolgte in der auf pH 10 gepufferten Lösung. Der Endpunkt der Titration ist durch ein reines Blau gekennzeichnet. GAD und FÜRSTENAU [53] haben ein Verfahren ausge-

arbeitet, mit dem es gelingt, aus einer Probe Ca^{++} und Mg^{++} nebeneinander bzw. nacheinander komplexometrisch zu bestimmen. Diese Autoren titrieren zunächst unter Zusatz von «Murexid» das vorhandene Ca^{++} und zerstören den Farbstoff durch Ansäuern und kurzes Erhitzen. Anschliessend wird auf pH 10 gepuffertes «Eriochromschwarz T» zugefügt und das Magnesium titriert. Wir haben dieses Verfahren auch für unsere Bestimmungen übernommen.

Wie bereits weiter oben dargelegt wurde, führten wir zur Bestimmung des *Titans* Sodaaufschlüsse durch, stellten schwefelsaure Auszüge her und wandten anschliessend das Verfahren von GOOCH [57] zur Abtrennung von den übrigen, die Titanbestimmung störenden Metall-Ionen an. Zu diesem Zweck leitet man in die weinsäuregepufferte Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und macht mit NH_3 ganz schwach alkalisch. Das Filtrat wird mit etwas Natronlauge alkalisch stabilisiert und durch Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd Sulfid-Ionen in Sulfat übergeführt. Nach Ansäuern mit HCl oxydiert man nochmals durch Zusatz von H_2O_2 und vergleicht die entstandene Färbung mit Testlösungen.

Aus Tastversuchen konnten wir ersehen, dass für das Herauslösen von *Mangan*-Ionen aus Sedimentmaterial mittels Säuren das gleiche gilt wie für Eisen. Die Bestimmung des Mangans aus dem salzsauren Auszug bringt insofern für Serienanalysen eine Komplikation mit sich, als zur kolorimetrischen Bestimmung die Chloride in Sulfate übergeführt werden müssen. Einfachheitshalber sind wir dazu übergegangen, aus dem Sodaaufschluss Mangan zu bestimmen und dieses als Gesamt-mangan in der Analysendarstellung aufzuführen. Die herausgelösten Mengen waren stets so klein, dass sie nur kolorimetrisch erfasst werden konnten. Dabei sind wir dem Prinzip von WILLARD und GREATHOUSE [178] gefolgt, welches darin besteht, zweiwertiges Mangan in saurer Lösung durch Perjodat in siebenwertiges überzuführen. Im weiteren hielten wir uns an die Vorschrift von SCHÄPPY [145] und GÜBELI [62], verglichen jedoch die Färbungen visuell.

Die Untersuchung des HCl-unlöslichen Anteils

Die Ermittlung der Korngrössenzusammensetzung

Diese ist im Zusammenhang mit der physikalischen Untersuchung des Peloidmaterials eingehend besprochen worden.

Die petrochemische Untersuchung des HCl-unlöslichen Anteils

Die Identifizierung der HCl-unlöslichen Bestandteile stellt oft eine wertvolle Bereicherung der Kenntnis über die Sedimentzusammensetzung dar. Insbesondere kommt der Ermittlung verschiedener Tonkomponenten grosse Bedeutung zu, denn die meisten Sedimente bestehen, zumal an den tieferen Seestellen, fast durchweg aus feinsten Gesteinsfraktionen, deren Einzelteilchen gemäss ihrem strukturellen Aufbau und kolloidchemischen Verhalten dem Untersuchungsmaterial charakteristische physikalische und chemische Eigenschaften zu verleihen vermögen.

MILNER [106] zeigte, dass mittels der mikroskopischen Körneranalyse die mineralogische Untersuchung von Sedimenten meist ohne die Herstellung von Dünnschliffpräparaten durchgeführt werden kann. Die Ausführung solcher Analysen ist auch für unsere Zürichseeprofile vorgesehen.

Von den verschiedenen für die Identifizierung der in den Tonfraktionen vorhandenen Tonmineralien gebräuchlichen Methoden, wie Differentialthermoanalyse, Röntgenanalyse, Aufnahmen im Elektronenmikroskop, Färbbarkeit mit Benzidin [74], dürfte der Anwendung der *Differentialthermoanalyse* für Serienuntersuchungen am ehesten Bedeutung zukommen.

Für die chemische Untersuchung der Bohrprofile aus dem Zürichsee war anfänglich eine detaillierte Tonmineralienuntersuchung in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. R. IBERG (Agrikulturchemisches Institut der ETH.) geplant, doch liess sie sich aus technischen und zeitlichen Gründen bis heute nicht durchführen.

Die erwähnten Verfahren ermöglichen nur qualitative Angaben über die mineralische Zusammensetzung des HCl-unlöslichen Anteils. Mit den Methoden der *chemischen Silikatanalyse* [76], kombiniert mit den Arbeitsvorschriften der rationellen Analyse [144], wie sie in der Keramikindustrie Verwendung findet, lassen sich zwar quantitative Resultate über die Mineralzusammensetzung, jedoch keine genügende Differenzierung innerhalb der Tonmineralien erzielen. Es ist daher von Vorteil, alle drei Methoden für speziell mineralogische Untersuchungen zu kombinieren.

Die Bestimmung der aktuellen Azidität

Für unsere Schlammuntersuchungen erlangt lediglich die Bestimmung der aktuellen Azidität, besonders in rezentem Schlamm, im Zusammenhang mit gärungsbiologischen Fragen ein gewisses Interesse.

Nach PALLMANN [128] und FREI [47] hängt der pH-Wert einer wässrigen Bodensuspension von verschiedenen Faktoren ab, so zum Beispiel

von der Menge austauschbarer H-Ionen an Bodenteilchen, von der Dissoziationsfähigkeit der sorbierten H-Ionen, von der äusseren Dispersität der Bodensuspension, von der Innendispersität der H-Adsorbentien des Bodens usw. In Anwesenheit von Kalk und Sulfiden erfolgt ausserdem Hydrolyse dieser Komponenten, die neutralisierend und puffernd auf freie H-Ionen einwirken. Entsprechend den Strukturverhältnissen lässt sich die aktuelle Azidität, das heisst die Aktivität der freien H-Ionen, die aus den sich überlagernden Dissoziations- und Pufferungsvorgängen resultieren, bestimmen. Durch Austausch sorbierter H-Ionen gegen n-KCl kann ferner die Austauschazidität ermittelt werden.

Wie WIEGNER und PALLMANN [176] bereits früher zeigten, liefern Bodensuspensionen andere pH-Werte als die Filtrate (Suspensionseffekt).

Zur Messung des pH-Wertes von Schlammproben schlämmten wir das für die biochemische Sauerstoffzehrung reservierte Gramm Naßschlamm gemäss den Vorschlägen der internationalen bodenkundlichen Gesellschaft (1926) mit 3 cm³ ausgekochtem destilliertem Wasser in einem kleinen Polyäthylenfläschchen rasch auf und bestimmten innerhalb 1 Minute mittels einer kleinen Glaselektrode die aktuelle Wasserstoff-Ionen-Aktivität.

Der pH-Wert lässt sich in ein und derselben Suspension leicht auf 0,1 pH genau messen.

Die Berechnung der Analysenergebnisse

Wie bereits weiter oben dargelegt wurde, schien es uns zweckmässig, sämtliche Analysenresultate auf die während 12 Stunden bei 80° C getrocknete Sedimenttrockensubstanz zu beziehen. Meistens werden die Resultate in Prozenten aufgeführt.

Solche Angaben gestatten nun allerdings nicht, die Analysen verschiedener Probestellen an einem Bohrprofil oder mit anderen Bohrkernen zu vergleichen, denn die jährliche Ablagerungsmenge schwankt oft beträchtlich, und intensive Kalkfällung oder Beimischung allochthonen anorganischen Schwemmmaterials vermögen den prozentualen Anteil der zum Beispiel jährlich anfallenden organischen Anteile zu verringern. Es ist daher wünschenswert, die jeweilige jährliche verbliebene Sedimenthöhe zu bestimmen, sei es durch Ausmessen deutlich sichtbarer Jahresschichten oder unter Annahme gewisser Ablagerungshöhen. Daraus lässt sich ebenfalls näherungsweise eine spezifische Jahresbelastung, das heisst zum Beispiel die Belastung von 1 cm² Seeboden während eines Jahres, ausgedrückt in Milligramm Trockensubstanz, folgendermassen berechnen:

Verbliebene, spezifische jährliche Sedimentmenge (Sp. J. S. M.)

$$= h_{\text{cm}} \cdot 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{Trockengewichtsfaktor} \cdot s \cdot 1000 \text{ [mg]}.$$

Dabei bedeuten:

h_{cm} am Profil gemessene Höhe der Jahresschicht in Zentimeter,

s spezifisches Gewicht, konventionell mit 2,8 festgesetzt.

Verbliebene spezifische Jahresbelastung einer einzelnen Schlammkomponente

$$(\text{Sp. J. B.}) = \frac{\text{Prozentzahl} \cdot \text{Sp. J. S. M.}}{100} \text{ [mg]}.$$

Die konventionelle Einsetzung des Wertes 2,8 für das spezifische Gewicht der Sedimenttrockensubstanz erfolgte auf Grund von Messungen an salzsäureunlöslichem Sedimentmaterial aus dem Bodensee und Walensee. Die Ermittlung führten wir mit Flüssigkeitsmischungen verschiedener Dichte durch (Bromoform und Azeton). In der Bodenkunde rechnet man für humusarme Böden in Wasser aufgeschwemmt mit einem spezifischen Gewicht von 2,65.

Nun wechselt natürlich dieses von Sediment zu Sediment, entsprechend den wechselnden Anteilen an Kalk und Salzsäureunlöslichem. Wenn wir das wahre Gewicht einer spezifischen jährlichen Ablagerung berechnen wollten, müsste das wahre, zusätzlich bestimmte spezifische Gewicht in die Rechnung eingesetzt werden. In diesem Falle ergäbe die vergleichsmässige Betrachtung der spezifischen Jahresbelastung einzelner Schlammkomponenten wiederum ein falsches Bild. So erhält man, wie nachfolgendes Beispiel zeigt, für die Sp. J. B. an organischem Kohlenstoff einen ganz anderen Wert, wenn man an Stelle von zum Beispiel $s = 1,5$ (vorwiegend Kalk), $s = 2,8$ (vorwiegend Ton) einsetzt. Zu Vergleichszwecken muss s also konstant gehalten werden. Als Faktor könnte man 1 einsetzen, doch ergibt die Zahl 2,8 für die Verhältnisse in den vorwiegend tonigen Sedimenten der Voralpenseen eine um so bessere Näherung an die wirklichen Sedimentgewichte, je mehr das Untersuchungsmaterial an salzsäureunlöslichem mineralischem Material angereichert ist.

Beispiel:

Gefunden: organischer Kohlenstoff 3,0%,
verbliebene Sedimenthöhe 0,5 cm,
Trockengewichtsfaktor 0,50.

a) $s = 2,8$:

$$\text{Sp. J. S. M.} = 0,5 \text{ cm} \cdot 1 \text{ cm}^2 \cdot 0,5 \cdot 2,8 \cdot 1000 = 700 \text{ mg},$$

$$\text{Sp. J. B.} = \frac{3,0 \cdot 700}{100} = 21,0 \text{ mg C.}$$

b) $s = 1,5$:

$$\text{Sp. J. B.} = 11,3 \text{ mg C (!)}.$$

Die Werte der chemischen und biochemischen Sauerstoffzehrungen geben wir in Milligramm O_2 pro Gramm, diejenigen der Oxydierbarkeitsbestimmungen in Kubikzentimeter $n/10 KMnO_4$ pro Gramm Trockensubstanz an, während die Humussäurewerte Extinktionen von 40 cm^3 n-Sodaextraktlösungen, gemessen bei $365\text{ m}\mu$ in 20 mm Schichtdicke, darstellen. Zu Vergleichszwecken beziehen wir ausserdem auch diese Grössen auf die spezifische jährliche Sedimentmenge.

Die Vorbereitung der Bohrprofile zur Probenahme

Die Entnahme von rezentem Oberflächenschlammmaterial aus den im Boot aufgeschnittenen Bohrprofilen erfolgt bei sehr dünnflüssigem Material durch Einführen einer ungefähr 1 mm weiten Injektionsnadel durch gummigedichtete Bohrungen und Absaugen mittels Glasspritze. Das Material von 1–2 g überträgt man in kleinste Proberöhrchen von etwa 8 mm Durchmesser und 20 mm Länge, die nach unten in einen zusätzlich rund 2–3 cm langen Glasstab ausgezogen sind und in ein kleines Holzgestell eingesteckt werden können. Die Gläschen füllt man bis zum Rand mit Material und verschliesst mit eingeschliffenem Glasstopfen. Vor der Probenverteilung für die Analyse wird das Probematerial von der gleichen Probestelle in einem etwa doppelt so grossen Tiegelchen während etwa $\frac{1}{2}$ Minute innig mit einem Spatel gemischt.

Zur Untersuchung längerer Bohrprofile müssen diese zuerst aus den Plexiglasröhrchen in speziell bearbeitete Wannen übergeführt werden. Zu diesem Zweck hebert man das dem Schlamm überstehende Wasser sorgfältig ab und lässt den Bohrkern durch sein eigenes Gewicht langsam in die Wanne gleiten. Durch einen längs dieser seitlich verlaufenden Schlitz führt man eine 0,5 mm dicke Plexiglasscheibe ein, durchschneidet mittels derselben vorsichtig den Bohrkern und entfernt das über der Kunstglasplatte liegende Material. Das Profil mit seinen für das Auge oft deutlich hervorstehenden Feinschichtungen lässt sich in diesem so präparierten Zustande leicht photographieren. Die Schlammoberfläche zerfliesst in den meisten Fällen. Es ist daher zweckmässig, die allerobersten Schichten mit dem in Abbildung 2 gezeigten Gerät zu gewinnen und diese im Boot aus der Röhre zu entnehmen.

Zur Probenahme aus dem in der Wanne liegenden Bohrprofil wird das Glas zurückgeschoben. Schwefeleisenhaltige Schichten bleichen infolge Oxydation durch Luftsauerstoff rasch aus. Es ist ratsam, nach jeder Probenahme das Glas wieder auf das Material zu drücken.

Die *Wahl der Proben* richtet sich nach der Problemstellung. Im allgemei-

nen wird man in unteren Profilpartien auf eine allzu detaillierte Probenahme verzichten und das Augenmerk auf die oberen 10–20 cm des Bohrprofils richten. Man geht meist so vor, dass aus visuell mehr oder weniger homogen aussehenden Partien Material von 3–5 cm Profillänge entnommen und gut gemischt wird. Sind mutmassliche Jahresschichten sichtbar, so ist es ratsam, für eine Probenahme 1–3 solcher herauszupräparieren und zu mischen. Auch Einschwemmungsschichten sollten zu Vergleichszwecken chemisch untersucht werden.

3. Analysengang

Zur Einsparung von Probematerial wurde versucht, die analytische Bestimmung verschiedener Bestandteile an ein und derselben Schlammteilstube vorzunehmen. Der Analysengang, welchen wir für die Untersuchung der in dieser Arbeit behandelten Bohrprofile verwendeten, ist in Abbildung 15 schematisch dargestellt. Anschliessend lassen wir die für den Laborgebrauch ausgearbeiteten Analysenvorschriften folgen. In dieser haben wir für zukünftige Arbeiten zur Bestimmung des Gesamtschwefels die neue Methode von JOHNSON und NISHITA [80] und die Ermittlung des Gesamtposphors und Kjeldahl-Stickstoffes aus einer Probe angegeben.

Die in gewissen Berechnungsformeln figurierenden Faktoren dürfen nur dann übernommen werden, wenn für die Bestimmungen nebst gleichkonzentrierter Titrationsflüssigkeiten die gleichen aliquoten Teile verwendet werden.

Gruppe 1: Farbe, Druckfestigkeit

Die Beurteilung der Naßschlammfarbe erfolgt aus der innig gemischten Sammelprobe im weissen Porzellantiegel, aus welchem nachträglich die Probenverteilung stattfindet. Dabei soll der vorherrschende Farbton zuerst, die untergeordnete Farbnuance anschliessend genannt werden.

Eine Schlammprobe, die vorwiegend gelblich ist und nur einen Stich ins Graue aufweist, würde also als gelbgrau bezeichnet.

Die Bestimmung der *Druckfestigkeit* erfolgt am Bohrprofil selbst. Zu diesem Zweck drückt man den in Abbildung 7 dargestellten Penetrationsmesser mit der Holzkugel von 1 cm² Hauptspant mit so viel Kraft in der betreffenden Probestelle des aufgeschnittenen Bohrprofils ein, dass die anfänglich trockene Kugel gerade noch in Bewegung gehalten werden kann. Die Kraft wird in diesem Moment an der Skala abgelesen.

XVIII, 1956 Sedimente als Ausdruck des Zustandes eines Gewässers

Abbildung 15

Gruppe 2: Wasserstoff-Ionen-Aktivität bzw. Aktuelle Azidität in Suspension

1 g Naßschlamm wird mit einem kleinen Polyäthylenspatel in einem Kunststoffröhrchen mit 3 cm³ ausgekochtem, destilliertem Wasser aufgeschwemmt. Hierauf führt man die Glaselektrode ein und liest unter ständigem, leichtem Hin- und Herbewegen des Röhrchens den pH-Wert der Suspension nach 1 Minute auf 0,1 pH genau ab.

Ist das Untersuchungsmaterial für die Analysen knapp, so verwendet man diese Suspension anschliessend für die Bestimmung der Sauerstoffzehrungen.

Gruppe 3: Trockengewichtsfaktor, Wassergehalt, HCl-unlöslicher Anteil, HCl-lösliches Al⁺⁺⁺, Fe⁺⁺ + Fe⁺⁺⁺, Ca⁺⁺ und Mg⁺⁺, Korngrössenzusammensetzung des HCl-unlöslichen Anteils

Eine Naßschlammteilprobe A_{mg} (500–1000) wird in einem geräumigen Porzellantiegel von mindestens 50 cm³ Inhalt und von Tara T_{mg} eingewogen, während 12 Stunden im Trockenschrank bei 80° C getrocknet, im Exsikkator 1 Stunde über CaCl₂ erkalten gelassen und schliesslich wieder gewogen (B_{mg}).

$$\text{Trockengewichtsfaktor} = \frac{B_{mg} - T_{mg}}{A_{mg} - T_{mg}}.$$

$$\text{Wassergehalt in Prozent} = 100\% - (\text{Trockengewichtsfaktor} \cdot 100\%).$$

Zur trockenen Probe werden nun langsam in kleinen Portionen 20 cm³ 39prozentige HCl zugefügt (Vorsicht wegen Schäumens). Während 24 Stunden lässt man die Probe mit einem Uhrglas bedeckt.

Dann fügt man 10 cm³ destilliertes Wasser hinzu und filtriert auf einer runden Filterplatte durch ein zuvor gewogenes rundes Papierfilter von Tara F_{mg} und von ungefähr 3–4 cm Ø am Vakuum in eine Saugflasche, wäscht Tiegel und Filtrerrückstand mit 20 cm³ warmem destilliertem Wasser nach und lässt trockensaugen.

Das Papierfilter wird bei 80° C während 12 Stunden getrocknet, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen (Bruttogewicht = U_{mg}).

$$\text{HCl-unlöslicher Anteil in Prozent} = \frac{U_{mg} - F_{mg}}{B_{mg} - T_{mg}} \cdot 100\%.$$

Der Filtrerrückstand wird zur Schlämmanalyse, eventuell zur thermischen Tonmineralienbestimmung und chemischen Silikatanalyse aufbewahrt.

Das salzsaure Filtrat *F* neutralisiert man mit 10prozentiger NaOH bis zur beginnenden Ausfällung des Eisenhydroxyds und verdünnt mit destilliertem Wasser auf 100 cm³.

Hiervon werden nun 10 cm³ in ein Becherglas mit 10 cm³ 2 n-NaOH langsam eingetropft, gut gemischt und in ein Reagensglas gegossen. Die ausgeschiedenen Hydroxyde lässt man während 24 Stunden sedimentieren.

$X \text{ cm}^3$ (2–3), je nach dem zu erwartenden Al-Gehalt (0,002–0,02 mg Al⁺⁺⁺ pro Untersuchungsvolumen lassen sich kolorimetrisch am besten erfassen), werden von der überstehenden Flüssigkeit abpipettiert und zur Neutralisation mit $X \text{ cm}^3$ n-H₂SO₄ versetzt. Hierauf puffert man mit 5 cm³ Ammonazetat-Lösung vom pH 6,3, füllt mit destilliertem Wasser auf 48 cm³ auf und setzt schliesslich unter Mischen mittels unten verbreitertem Glasstab 2 cm³ 0,1prozentige Aurintrikarbonsäure zu.

Gleichzeitig setzt man eine Standardreihe von steigendem Gehalt an Al⁺⁺⁺ (0,001/0,002 ... 0,02 mg Al⁺⁺⁺) von gleichem Vergleichsvolumen an, ebenfalls 5 cm³ Ammonazetat-Lösung und 2 cm³ Reagens enthaltend.

Der visuelle Vergleich erfolgt nach 20 Minuten. Es ist besonders darauf zu achten, dass die zu prüfenden Proben und die Standardproben möglichst gleichzeitig angesetzt werden. Abgelesener Vergleichswert = Al_{mg} ,

$$Al^{+++} \text{ (HCl-löslich) in Prozent} = \frac{20\,000 \cdot \% \cdot Al_{mg}}{X_{cm^3}} : (B_{mg} - T_{mg}),$$

(Ablesegenauigkeit für $Al_x = \pm 0,001 \text{ mg}$).

Das restliche, 90 cm³ betragende Filtrat *F* wird in einem 250–300 cm³ fassenden Erlenmeyer-Kolben mit 1 cm³ Perhydrol und 0,2 cm³ konz. HCl versetzt und langsam zum Sieden erhitzt. Hierauf lässt man auf 30–40° C rückkühlen, fügt rund 5 g festes Ammonazetat zu und versetzt die Lösung mit 100 cm³ siedendem destilliertem Wasser. Gleichzeitig erwärmt man die gesamte Lösung bis zum Sieden, lässt auf ungefähr 50° C abkühlen, filtriert durch ein dichtes Schleicher-Schuell-Filter und wäscht 2mal mit 25 cm³ heissem destilliertem Wasser nach. Scheiden sich im Filtrat nach einigem Stehen nochmals Flocken aus, so ist dieses ein zweites Mal aufzukochen und zu filtrieren.

Den bzw. die Niederschläge bringt man samt Filter in ein 150-cm³-Becherglas, übergiesst mit 25 cm³ 2 n-HCl und löst eventuell unter Erwärmen die Rückstände auf. Nun fügt man 1 cm³ 2prozentige Tironlösung hinzu, puffert mit 10 cm³ 2 n-Ammonazetatlösung, neutralisiert mit 2 n-NaOH bis zum Umschlag nach Blaugrün und titriert mit $Y \text{ cm}^3$ 0,02 m-Komplexon III nach rein Gelb.

1 cm³ 0,02 m-Komplexon III = 1,12 mg Fe,

$$Fe^{++} + Fe^{+++} \text{ (HCl-löslich) in Prozent} = \frac{Y_{cm^3} \cdot 112 \cdot \%}{B_{mg} - T_{mg}},$$

(Titrationsgenauigkeit für Fe = $\pm 0,1$ mg).

Das Filtrat der Eisenfällung wird mit destilliertem Wasser auf 250 cm³ ergänzt und hievon ein aliquoter Teil von W cm³ (10–20) zur Kalzium- und Magnesiumbestimmung entnommen. Diese Teilprobe verdünnt man mit etwa 30 cm³ destilliertem Wasser, fügt 2 cm³ 30prozentige Natronlauge, ferner 1 cm³ wässrige 1prozentige Murexidlösung hinzu und titriert langsam mit Z cm³ 0,02 m-Komplexon III nach Rotviolett. Fällt beim Zusatz von NaOH Ca(OH)₂ aus, so ist sehr langsam zu titrieren. Am besten wählt man das Einmass so, dass keine Kalkfällung eintritt.

1 cm³ 0,02 m-Komplexon III = 0,80 mg Ca⁺⁺,

$$Ca^{++} \text{ (HCl-löslich) in Prozent} = \frac{\frac{Z_{cm^3}}{W_{cm^3}} \cdot 0,80 \cdot 27\,700 \cdot \text{mg} \cdot \%}{B_{mg} - T_{mg}}$$

(Titrationsgenauigkeit für Ca⁺⁺ = $\pm 0,1 - 0,2$ mg).

Die nach Rotviolett titrierte Lösung wird mit 3 cm³ 39prozentiger HCl versetzt und so lange erwärmt, bis die Farbe des Murexids zerstört ist. Dann lässt man auf rund 50° C zurückkühlen und fügt 2 cm³ 10prozentiges Ammoniakwasser, 20 cm³ Ammoniak-Ammonchlorid-Puffer, ferner 10 Tropfen Eriochromschwarzindikator hinzu und titriert mittels V cm³ 0,02 m-Komplexon III nach rein Blau. Als Vergleich dient eine leicht über-titrierte Lösung.

1 cm³ 0,02 m-Komplexon III = 0,48 mg Mg,

$$Mg^{++} \text{ (HCl-löslich) in Prozent} = \frac{\frac{V_{cm^3}}{W_{cm^3}} \cdot 0,48 \cdot 27\,000 \cdot \text{mg} \cdot \%}{B_{mg} - T_{mg}}$$

(Titrationsgenauigkeit für Mg⁺⁺ neben Ca = $\pm 0,02$ mg).

Die Bestimmung der Korngrössenzusammensetzung des HCl-unlöslichen Anteils

Ein Teil des HCl-unlöslichen Anteils von ungefähr 300–400 mg wird in einen Porzellantiegel von etwa 50 cm³ Inhalt gebracht, mit 2 cm³ Perhydrol versetzt, während 2 Stunden stehen gelassen und anschliessend langsam im Trockenschrank auf 80° C erwärmt. Dabei müssen die Proben

überwacht werden. Oft erfolgt starke Blasenbildung, welche durch Rühren mittels eines Glasstabes verringert werden kann. Die Proben lässt man im Trockenschrank während 12 Stunden eintrocknen, dann im Exsikkator erkalten und wägt 4 mg (200–300, rund 100 mg/100 cm³ Schlammflüssigkeit) ein. Das abgewogene Material bringt man in eine rund 200–300 cm³ fassende Porzellanschale, fügt etwa 10 cm³ destilliertes Wasser sowie 1 cm³ 10prozentige Calgon-Lösung und 2–3 Tropfen Perhydrol zu. Nun erwärmt

Abbildung 16

man auf dem Drahtnetz bis zum gelinden Sieden und fügt während 5 Minuten bei stetem gelindem Sieden weitere 150 cm³ destilliertes Wasser zu. Dann lässt man erkalten, füllt die Suspension in den Schlammzylinder von etwa 300 cm³ Schlammvolumen (Abb. 16) ein und ergänzt mit destilliertem Wasser bis zur oberen Ringmarke. Hierauf schüttelt man während 5 Minuten intensiv, stellt schliesslich den Zylinder in ein ebenso hohes, weitleumiges Becherglas, füllt dieses mit rund 20–22gradigem Wasser und wartet so lange, bis die Innentemperatur im Schlammzylinder 20° C erreicht hat.

Am zweckmässigsten stellt man die Zylinder in Brutschränke von 20° C. Zur Ausführung der Messungen schüttelt man den Zylinder nochmals kräftig, stellt in das Kalorimetergefäss ab und saugt nach den im folgenden

angegebenen Zeiten je 10 cm^3 ab. Den Pipetteninhalt lässt man in ein Glasschälchen ausfliessen und im Trockenschrank bei 80° C eintrocknen. Nach dem Erkalten im Exsikkator ermittelt man das Fraktionsgewicht auf einer Wage auf $\pm 0,1 \text{ mg}$ genau.

Nettogewicht der Schlammfraktionen F_0, F_1, F_2

$$= \text{Nettogewicht des Schälcheninhalts in mg} - \frac{100 \text{ mg Calgon} \cdot 10 \text{ cm}^3}{\text{Totales Schlammflüssigkeitsvolumen } J_{\text{cm}^3}}$$

Korndurchmesser mm	Sinkgeschwindigkeit cm/s (20° C)	Fallzeit für 10 cm^3
0,2	2,03	5 s
0,02	0,036	4 min 38 s
0,002	0,0036	7 h 43 min

Für exakte Messungen ist zu beachten, dass nach dem ersten Abpipettieren von 10 cm^3 Volumen im Schlammzylinder vom Innenradius r_{cm} die Fallstrecke um $b_{1\text{cm}} = 10 \text{ cm}^3 / r^2$ verkürzt wird und nach dem zweiten Abpipettieren die doppelte Verkürzungsstrecke b_1 zu berücksichtigen ist. Aus diesen Angaben lässt sich für jeden Zylinder die dadurch bedingte verkürzte Fallzeit für die Korndurchmesserbestimmung von 0,2–0,02 und 0,02–0,002 aus den oben angegebenen Sinkgeschwindigkeiten berechnen.

Berechnung der Fraktionen in Prozent

$$2,0 \text{ mm} - 0,2 \text{ mm} \text{ «Grobsand»} = 100\% - \frac{F_0 \text{ mg } J_{\text{cm}^3} \cdot 10}{A_{\text{mg}}} \% = (1),$$

$$0,2 \text{ mm} - 0,02 \text{ mm} \text{ «Feinsand»} = (1) - \frac{F_{1\text{mg}} J_{\text{cm}^3} \cdot 10}{A_{\text{mg}}} \% = (2),$$

$$0,02 \text{ mm} - 0,002 \text{ mm} \text{ «Schluff»} = (2) - \frac{F_{2\text{mg}} J_{\text{cm}^3} \cdot 10}{A_{\text{mg}}} \% = (3),$$

$$< 0,002 \text{ mm} \text{ «Ton»} = 100 - [(1) + (2) + (3)]$$

(Genauigkeit $\pm 2-5\%$).

Gruppe 4: Freies Ammonium

Eine Naßschlammteilstprobe A_{mg} (200–300) wird auf einem Pergamentpapierchen eingewogen und durch das Trichterchen einer Parnas-Wagner-Apparatur mittels ammoniakfreiem destilliertem Wasser in diese hinein-

gespült. Hierauf giesst man 20 cm³ «Borax-Puffergemisch» nach und destilliert im strömenden Wasserdampf etwa 70 cm³ Flüssigkeitsvolumen in eine Vorlage von 20 cm³ destilliertem, ammoniakfreiem Wasser. Die Bestimmung des überdestillierten Ammoniaks erfolgt in der Vorlage kolorimetrisch mittels Nessler-Reagens und durch Vergleich mit Standardlösungen in destilliertem Wasser. Zu diesem Zweck werden 100 cm³ Destillat und gleichvolumige Standardlösungen mit 3 cm³ 10prozentiger NaOH sowie mit 0,2 cm³ neutraler Kaliumquecksilberjodidlösung versetzt, mittels unten verbreiterten Glasstäben in Nessler-Zylinder gemischt und nach 15 Minuten verglichen (Blindwertkontrolle!).

Beträgt der ermittelte NH₄-Wert B_{mg} , so ergibt dies:

$$\text{Freies Ammoniak in Prozent} = \frac{B_{mg} \cdot 100 \cdot \%}{A_{mg} \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}}.$$

Gruppe 5: Organisch gebundener Stickstoff

Eine Naßschlammteilprobe A_{mg} (100–150) wird in einem Kjeldahl-Kölbchen eingewogen, mit 2–4 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, einer Messerspitze Kupfersulfat und Selen, ferner mit 2 Porzellankügelchen versehen und so lange über freier Mikrobrennerflamme erhitzt (etwa 2 Stunden), bis der Inhalt weiss gefärbt bleibt. Nach dem Abkühlen spült man den Inhalt mit ungefähr 10–20 cm³ destilliertem Wasser in die Parnas-Wagner-Destillationsapparatur, fügt langsam 10–20 cm³ 30prozentige NaOH zu und destilliert etwa 70 cm³ in eine Vorlage von doppelt destilliertem Wasser. Das Destillat wird hierauf mit 3 Tropfen Tashiro-Indikator versehen und mit X cm³ n/140 KHSO₄-Lösung nach Rot titriert.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n/140 KHSO}_4\text{-Lösung} = 0,1 \text{ mg N}$$

Organisch gebundener Stickstoff in Prozent

$$= \frac{X_{cm^3} \cdot 10 \cdot \%}{A_{mg} \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}} - \text{NH}_{4\text{frei}} \quad [\%].$$

Variante zur Gesamtstickstoff- und Gesamtphosphorbestimmung
aus der gleichen Aufschlussprobe

Bei den meisten Schlammuntersuchungen verzichtet man auf die Bestimmung von Titan und Mangan. In solchen Fällen ist es zweckmässig, aus dem Kjeldahl-Aufschluss nebst dem Gesamtstickstoff auch den Ge-

samtposphor zu bestimmen. Als Katalysator darf in diesem Falle *nur* Kupfersulfat verwendet werden.

Ausführung: Eine Naßschlammteilstube A_{mg} (100–200) wird in einem Kjeldahl-Kölbchen von rund 100 cm³ Inhalt eingewogen, mit 2–4 cm³ konz. H₂SO₄, 0,5 cm³ n/10 CuSO₄-Lösung sowie mit 2 Porzellankügelchen versetzt und so lange über freier Mikrobrennerflamme aufgeschlossen, bis der Inhalt weiss oder unveränderlich hellgrau gefärbt erscheint. Dann wird weiter 1 Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten spült man den Kölbcheninhalt in einen 50-cm³-Messkolben und füllt auf 50 cm³ mit destilliertem Wasser auf. 25 cm³ zweigt man für die Gesamtstickstoffbestimmung ab und destilliert nach Zusatz von etwa 7–14 cm³ 30prozentiger NaOH in eine Vorlage von doppelt destilliertem Wasser. Das überdestillierte Ammoniak titriert man mit n/140 KHSO₄ unter Verwendung von Tashiro-Indikator (1 cm³ n/140 KHSO₄ = 0,1 mg N).

Von der restlichen Verdünnung pipettiert man 20 cm³ für die Gesamtposphorbestimmung ab, fügt 2 Tropfen *p*-Nitrophenollösung zu und neutralisiert mit 10prozentiger NaOH bis zum Ausfällen der Hydroxyde. Hierauf verdünnt man auf 100 cm³, lässt die Lösung durch eine Kationenaustauschersäule (Na-Dowex) perkolieren und verwendet nach etwa 40 cm³ Vorlauf 50 cm³ zur Phosphatbestimmung. Anschliessend wird die Austauschersäule mit etwa 100 cm³ destilliertem Wasser gewaschen. Zur kolorimetrischen Bestimmung werden 0,2 cm³ konzentrierte H₂SO₄, 1 cm³ Ammoniummolybdat-Schwefelsäure, 1 cm³ 0,1prozentige KCN-Lösung sowie 0,25 cm³ Zinnchlorürlösung zugefügt und jeweils nach der Reagenzienzugabe gut gemischt. Grünfärbung oder Ausbleichen des blauen Farbtone deutet auf ungenügendes Austauschen hin. Zur Herstellung der Standardreihe für visuellen oder photoelektrischen Vergleich setzt man je zur Hälfte der an 10prozentiger NaOH verwendeten Lauge 2 Tropfen *p*-Nitrophenollösung und bis zum Verschwinden der gelben Farbe 10prozentige H₂SO₄ nebst steigenden Mengen an PO₄^{'''}-Ionen zu und verdünnt auf 50 cm³ mit destilliertem Wasser. Die zu prüfende Probe darf nicht mehr als 20 γ P enthalten. Der Farbvergleich oder die photoelektrische Bestimmung soll zwischen 30–45 Minuten stattfinden.

Gruppe 6: Organisch gebundener Kohlenstoff

Vor Versuchsbeginn wird die Apparatur, wie sie in Abbildung 17 skizziert ist, inklusive Titrationsgefäss *M*, mittels Stickstoffs, welcher durch das mit n-Ba(OH)₂ beschickte U-Rohr *A* in den Zersetzungskolben *C* von

CO₂ gereinigt eintritt, 5 Minuten gespült. Zu diesem Zweck muss der Hahn *G* nach aussen geschlossen und der Hahn *P* nach unten geöffnet werden.

Dann wird eine Naßschlammteilprobe A_{mg} (100–200) im Glasschiffchen eingewogen und durch den Glasstutzen *B* in den Zersetzungskolben *C* eingeführt. Der Hahn *G* wird so gedreht, dass kein Gas nach *H* strömen kann. Ebenfalls durch *B* fügt man nun 20 cm³ 96prozentige H₂SO₄ zu, erwärmt

Abbildung 17

auf 70–80° C und lässt während 10 Minuten die Apparatur unter öfterem Schwenken von *C* mit einem N₂-Gasstrom von 3–4 Blasen pro Sekunde (gezählt in *D*) reinigen. Hierauf unterbricht man die N₂-Zufuhr und füllt durch Drehen der Hahnen *G* und *J* bzw. durch Horizontalstellen des Hahnes *P* durch *G* 5 cm³ n-BaCl₂-Lösung und 20 cm³ n/5 karbonatfreie NaOH in das Absorptionsgefäß *H* von rund 50 cm³ Totalvolumen ein und spült mit etwa 5 cm³ destilliertem Wasser nach. Nun stellt man bei *G* und *J* die Durchleitung zu *H* wieder her, fügt durch den Stutzen *B* pro 100 mg Naßschlamm 200 mg Oxydationsgemisch (Ag₂CrO₄ + K₂Cr₂O₇ [gleiche Gewichtsteile]) hinzu, verschliesst sofort und erhitzt den Kolbeninhalt unter stetem Schwenken auf maximal 150° C. Gleichzeitig leitet

man N_2 mit einer Blasengeschwindigkeit von 1 Blase pro Sekunde durch die Apparatur, setzt diese nasse Verbrennung während $\frac{1}{4}$ Stunde fort, spült zum Schluss während 5 Minuten mit einer Blasengeschwindigkeit von 2 Blasen pro Sekunde restliches CO_2 in die Vorlage und lässt schliesslich durch Drehen des Hahnes P die Vorlage nach M ablaufen.

Nun öffnet man bei G und J , spült das Absorptionsgefäss durch G zweimal mit CO_2 -freiem destilliertem Wasser, welchem man durch den Trichter bei G 2–3 Tropfen Phenolphthaleinlösung gleichzeitig zufügt.

Nachdem der magnetische Rührer in M in Funktion gesetzt worden ist, titriert man aus der Bürette K mittels $X \text{ cm}^3 \text{ n/5 HCl}$ bis zum Verschwinden der roten Farbe.

Nach beendeter Titration lässt man das Gemisch bei O ablaufen. Die Gefässe H und M werden kurz durch G gespült und das Waschwasser bei O abgelassen. Dadurch wird ein Auseinandernehmen der Apparaturen erspart.

$1 \text{ cm}^3 \text{ n/5 NaOH} = 1,2 \text{ mg C}$,

$$C \text{ organisch gebunden in Prozent} = \frac{120 \cdot X_{\text{cm}^3} \cdot \%}{A_{\text{mg}} \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}}$$

(Titrationsgenauigkeit für $C = \pm 0,05 \text{ mg}$ [bei Verwendung von n/5 HCl]).

Zu jeder Analysenreihe ist eine Blindwertkontrolle durchzuführen.

Gruppe 7: Oxydierbarkeit

Eine Naßschlammteilprobe A_{mg} (100–150) wird in einem 100-cm^3 -Erlenmeyer-Kolben mit Kühleraufsatz eingewogen, mit 20 cm^3 destilliertem Wasser und $0,5 \text{ cm}^3$ konz. H_2SO_4 versetzt und während $\frac{1}{4}$ Stunde auf $40\text{--}50^\circ \text{ C}$ erwärmt. Hierauf lässt man die Probe erkalten, fügt so lange 30prozentige $NaOH$ hinzu, bis alle Hydroxyde ausgefällt sind und schüttelt die Probe öfters während $\frac{1}{4}$ Stunde. Dann setzt man der Probe 1 cm^3 konz. H_2SO_4 zu, ferner eine Messerspitze festes $MnSO_4$, $B \text{ cm}^3 (5\text{--}10) \text{ n/10 KMnO}_4$ und erhitzt langsam zum Sieden. Die Probe wird nun während 1 Stunde bei gelindem Sieden gehalten und bei etwaiger Entfärbung mit einigen weiteren $B_1 \text{ cm}^3 \text{ n/10 KMnO}_4$ versehen.

Nach 1 Stunde Sieden fügt man $C \text{ cm}^3$ Überschuss an n/10 Oxalsäure hinzu und titriert mit $D \text{ cm}^3 \text{ n/10 KMnO}_4$ auf Rosa zurück.

Oxydierbarkeit pro Gramm Trockensubstanz

$$= \frac{(B_{\text{cm}^3} + B_{1\text{cm}^3} + D_{\text{cm}^3} - C_{\text{cm}^3}) \cdot 1000}{A_{\text{mg}} \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}}$$

(Titrationsgenauigkeit $\pm 0,05 \text{ cm}^3 \text{ n/10 KMnO}_4$).

Gruppe 8: Chemische und biochemische Sauerstoffzehrung

Eine Naßschlammteilprobe von 1,0 g wird in einem Uhrglas rasch mit 3 cm³ Zehrungswasser zu einem Brei angerührt, mittels einer Gummifahne in eine mit ausgezehrtem sauerstoffreichem Wasser gefüllte 2-Liter-Glasstopfenflasche übergeführt und mit einer Pt-Öse voll Oberflächenschlamm beimpft. Dann setzt man den Glasstopfen mit schrägem Schliff luftdicht auf und schüttelt den Flascheninhalt einige Minuten lang intensiv. Eine Schüttelmaschine leistet dabei vorzügliche Dienste.

Das für diese Bestimmungen benötigte Zehrungswasser stellt man sich aus Leitungswasser her, welches in einer Korbflasche von 40–50 l Inhalt durch 4–5tägiges Belüften zehrungsfrei gebildet wird. Das ausgezehrte Wasser bewahrt man mit Wattebausch verschlossen in einem etwa 20 bis 21° C warmen Raum auf. Kurz vor der Verteilung auf die Zehrungsflaschen führt man eine Sauerstoffbestimmung nach WINKLER durch = X_{1mg} O₂/l. Dann wird das Zehrungswasser in die 2-Liter-Flaschen vom Grunde auf eingefüllt.

Die mit den Schlammproben gefüllten Flaschen vom Volumen V_{cm^3} werden, falls keine Schüttelmaschine zur Verfügung steht, alle ½ Stunden intensiv geschüttelt und bei 20–21° C aufbewahrt.

Nach 5 Stunden hebt man von der klaren überstehenden Zehrungsflüssigkeit V_E cm³ (200) zu einer Sauerstoffbestimmung ab, wobei das entnommene Volumen V_E durch frisches Zehrungswasser ergänzt werden muss. Beträgt der Sauerstoffgehalt in der nach 5 Stunden entnommenen Probe X_{2mg} O₂/l, so ergibt sich für die

$$\text{Chemische Sauerstoffzehrung (C.S.Z.)} = \frac{(X_1 - X_2)_{mg} \cdot V_{cm^3}}{1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}}.$$

Die Zehrungsproben werden nun tagsüber stündlich geschüttelt. Ferner sollen die Flaschen umgekehrt, das heisst mit dem Hals ins Wasser getaucht, aufbewahrt werden. Nach 5·24 Stunden von der Zugabe der Schlammprobe an gerechnet, hebt man nun wiederum 200 cm³ Zehrungswasser ab und bestimmt darin den Sauerstoffgehalt nach WINKLER = X_{3mg} O₂/l.

Biochemische Sauerstoffzehrung (B.S.Z.₅–C.S.Z.)

$$= \frac{V_{cm^3} (X_1 - X_2)_{mg} + V_{Ecm^3} (X_1 - X_2)_{mg}}{1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}} - \text{C.S.Z.}$$

*Gruppe 9: Xanthophylle, sodalösliche, jedoch alkoholunlösliche «Humussäure»,
Humifizierungsgrad, freie Kieselsäure*

Naßschlamm von A mg (300–1000) wird in dickwandigen Reagensgläsern mit etwa 15 cm^3 96prozentigem Äthylalkohol versetzt, mit pergamentpapierumhülltem Gummistopfen verschlossen, während 1 Stunde bei 80°C im Trockenschrank belassen und während dieser Zeit öfters kreisförmig geschwenkt. Nach dem Erkalten filtriert man die Suspension durch ein kleines Rundfilter mit leichtem Vakuum in eine Saugröhre. Das Filtrat ergänzt man zur photokolorimetrischen Bestimmung mit 96prozentigem Alkohol auf 15 cm^3 und ermittelt die Extinktion in 10 mm Schicht bei $660\text{ m}\mu$ und $440\text{ m}\mu$. Als Eichflüssigkeit (Durchlässigkeit = 100%) verwendet man 96prozentigen Äthylalkohol. Die bei $660\text{ m}\mu$ bestimmte Extinktion ($e = 2 - \log D\%$) multipliziert man mit 1,7 und subtrahiert diesen Wert von der bei $440\text{ m}\mu$ gemessenen Extinktion. Multipliziert man die Extinktionsdifferenz e' mit 240, so erhält man die gesuchten $X\gamma$ -Xanthophylle.

$$\text{Xanthophylle } 440\text{ m}\mu \text{ in Prozent} = \frac{X\gamma \cdot \%}{A_{\text{mg}} \cdot 10 \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}}$$

Den Filtrerrückstand überführt man in ein rund 100 cm^3 fassendes Polyäthylenfläschchen (der Schraubverschluss darf keine Korkeinlage aufweisen) und extrahiert während 1 Stunde bei Zimmertemperatur Humussäure und freie Kieselsäure mittels 25 cm^3 n-Sodalösung durch öfteres Schütteln. Die Suspension wird hierauf durch ein Filter (Blauband, SCHLEICHER-SCHUELL) und Polyäthylentrichter wiederum in ein Polyäthylenfläschchen filtriert. Den Filtrerrückstand wäscht man mit 10 cm^3 n-Sodalösung nach, ergänzt das Filtrat in einem Kunststoffmesszylinder mit n-Sodalösung auf 40 cm^3 und misst die Extinktion in einer vorher mit Sodalösung ausgespülten Küvette von 20 mm Schichtlänge möglichst rasch bei $365\text{ m}\mu$. Als Eichflüssigkeit wird n-Sodalösung verwendet.

$$\text{«Humussäurewert»} = \frac{e_{365\text{ m}\mu} \cdot 1000}{A_{\text{mg}} \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}}$$

$$\text{Humifizierungsgrad} = \frac{\text{Humussäurewert}}{C_{\text{org. mg/g}}} \cdot 100$$

Der meist braun gefärbte Extrakt wird aus der Küvette sofort nach der Extinktionsmessung in die Kunststoffflasche zurückgegossen, mit $\frac{1}{2}\text{ cm}^3$ Perhydrol versetzt und so lange bei 80°C im Trockenschrank gelassen, bis die braungelbe Farbe verschwunden ist. Bei besonders intensiv braunen

Extrakten ist eventuell mehr Perhydrol zuzugeben. Hierauf lässt man erkalten, fügt 2 Tropfen *p*-Nitrophenollösung zu, neutralisiert langsam unter stetem Schwenken mit konz. HCl bis zum Verschwinden der gelben Farbe (diese Operation kann mit einiger Übung in der Kunststoffflasche durchgeführt werden), fügt weitere 0,75 cm³ konz. HCl hinzu, erwärmt im Trockenschrank wieder auf 80° C und tropft so lange 10prozentige Natriumsulfitlösung hinzu, bis stechender SO₂-Geruch wahrnehmbar wird. Dann belässt man die Proben während 2 weiteren Stunden unter öfterem Schütteln bei 80° C, giesst in einen Polyäthylenbecher, lässt erkalten und setzt 1 cm³ 10prozentige, frisch bereitete Ammoniummolybdatlösung zu.

Die kolorimetrische Bestimmung kann an einem photoelektrischen Apparat bei Wellenlängen von 450–500 mμ oder visuell erfolgen. Sowohl zur Herstellung einer Eichkurve als auch zum visuellen Vergleich ist eine Standardreihe mit je 40 cm³ neutralisierter und mit 0,75 cm³ konz. HCl im Überschuss versetzter n-Sodalösung durch Zugabe steigender Mengen an SiO₂ (0,05/0,10/0,15/0,20 ... 0,50 mg Diatomeenkieselsäure-Standard) und durch Zusatz von 1 cm³ 10prozentiger Ammonmolybdatlösung zu bereiten.

Die Farbtönungen sind nach 5 Minuten zu vergleichen. Beträgt der abgelesene Wert X_{mg} , so ergibt sich für die

$$\text{Freie Kieselsäure in Prozent} = \frac{X_{mg} \cdot 100 \cdot \%}{A_{mg} \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}}$$

(Genauigkeit bei visuellem Vergleich: $\pm 0,02$ mg SiO₂).

Gruppe 10: Geformte Diatomeenkieselsäure

A_{mg} (50–200), je nach zu erwartendem Diatomeengehalt, werden in einem 50 cm³ fassenden Schüttelmesszylinder mit 0,5 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt und auf 50 cm³ mit destilliertem Wasser verdünnt. Hierauf schüttelt man intensiv während 2–3 Minuten, pipettiert mit einer Pipette, deren Spitze abgebrochen ist, 1 cm³ in die Planktonzählkammer nach KOLKWITZ und lässt dort während 10 Minuten sedimentieren. Die Auszählung erfolgt mit 100–250facher Vergrößerung. Die Einwaage bzw. Verdünnung ist so zu richten, dass auf 1 Feld nicht mehr als 20–30 Diatomeeneinzellen zu liegen kommen und diese nicht zu stark von Tonmaterial überdeckt werden. Die gefundene Zahl der Zellen der häufigsten Diatomeen rechnet man auf das Einmass um ($A_{mg} \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}$) und multipliziert zur Berechnung der Gewichtsmenge geformter Kieselsäure

die Zellenzahlen mit den entsprechenden Gewichten nachstehender Diatomeen und addiert diese.

Gewicht der Diatomeen-Einzelzellen (Mittelwert), berechnet aus Angaben von EINSELE und GRIM [35]:

	10 ⁻⁹ mg SiO ₂
<i>Asterionella formosa</i>	140
<i>Fragilaria crotonensis</i>	170
<i>Tabellaria fenestrata</i>	300
<i>Synedra acus</i> var. <i>angustissima</i>	2000
<i>Synedra ulna</i> var. <i>danica</i>	2000
<i>Diatoma elongatum</i>	240
<i>Melosira granulata</i>	120
<i>Melosira italica</i>	300
<i>Melosira islandica</i> var. <i>helv.</i>	600
<i>Cyclotella glomerata</i>	200
<i>Cyclotella melosiroides</i>	700
<i>Cyclotella socialis</i>	1000
<i>Cyclotella bodanica</i>	30000
<i>Stephanodiscus astrea</i>	8000

Gruppe 11: Freie und adsorbierte K- und Na-Ionen

Eine Naßschlammteilprobe A_{mg} (500–1000) wird in einem Polyäthylenfläschchen mit 5 cm³ n-Ammonazetatlösung suspendiert und durch ein dichtes Schleicher-Schuellfilter auf Polyäthylentrichter in ein Kunststofffläschchen filtriert. Den Rückstand wäscht man mit 5 cm³ n-Ammonazetatlösung nach und ergänzt das Filtrat mit dieser Austauschflüssigkeit auf 10 cm³.

Anschliessend führt man die flammenspektro-photometrische Bestimmung zum Beispiel am Beckmann-Spektrophotometer mit Flammenzusatz durch. Bei diesem Gerät können K⁺-Ionen bei 767 mμ in Mengen von 0–200 γ/10 cm³ bei einer Spaltbreite von 0,26 mm auf 1–2% und Na⁺-Ionen bei 589 mμ und einer Spaltbreite von 0,09 mm im Bereich von 0–8 γ/10 cm³ mit gleicher Genauigkeit nebeneinander ermittelt werden. Für jede Versuchsserie sind Eichkurven herzustellen. Gefundene Werte = X_{γ} K/10 cm³ bzw. Y_{γ} Na/10 cm³.

$$K^+ \text{ (Frei und adsorbiert) in Prozent} = \frac{X_{\gamma} K \cdot \%}{A_{mg} \cdot \text{Trockengewichtsfaktor} \cdot 10},$$

$$Na^+ \text{ (Frei und adsorbiert) in Prozent} = \frac{Y_{\gamma} Na \cdot \%}{A_{mg} \cdot \text{Trockengewichtsfaktor} \cdot 10}.$$

*Gruppe 12: Anorganisch gebundener und organisch gebundener Phosphor,
2- und 4wertiges Mangan, Titan*

Die Trennung von anorganischem und organischem Phosphor kann nur in einem Material erfolgen, welches nicht älter als ungefähr 100 Jahre ist.

Eine Naßschlammteilprobe A_{mg} (150–300) wird in einem kleinen Becherglas eingewogen und mit 10 cm³ n-H₂SO₄ übergossen. Unter öfterem Schwenken bleibt diese Suspension, mit Uhrglas bedeckt, während 24 Stunden bei 20° C aufbewahrt. Dann saugt man unter stetem Schwenken mit einer Pipette, deren Spitze mindestens 2 mm Innendurchmesser aufweisen muss, 5 cm³ auf, verdünnt mit etwa 20 cm³ destilliertem Wasser und filtriert die abgesogene Suspension durch ein Papierfilter. Dann wäscht man zweimal mit kaltem destilliertem Wasser nach, neutralisiert mit n-NaOH bis zur Ausfällung der Hydroxyde (die Lösung soll aber noch klar bleiben) und ergänzt mit destilliertem Wasser auf 100 cm³. Diese Lösung lässt man durch einen Na-Dowex-Austauscher mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen pro Sekunde perkolieren und entnimmt nach 40 cm³ Vorlauf 50 cm³ Eluat zur Phosphatbestimmung. Nach jeder Perkolations ist die Austauschersäule mit mindestens 100 cm³ destilliertem Wasser zu waschen.

Sie erfolgt kolorimetrisch entweder durch visuellen Vergleich mit Standardlösungen von gleichem Volumen, wobei zu jeder Vergleichslösung 2,5 cm³ n-Schwefelsäure und ebensoviel n-NaOH zugefügt werden, oder durch Extinktionsmessung an einem Photometer. In letzterem Falle ist die Eichkurve auf Grund von Standardlösungen herzustellen, die ebenfalls je 2,5 cm³ Säure bzw. Lauge enthalten.

Zum kolorimetrischen Vergleich werden je 50 cm³ Lösung in einem Erlenmeyer-Kolben mit 0,2 cm³ konz. H₂SO₄, 1 cm³ Ammonmolybdat-Schwefelsäure und 1 cm³ 0,1prozentiger KCN-Lösung versetzt, gemischt, dann mit 0,25 cm³ Zinnchlorürlösung versehen und nochmals gemischt.

Nach 30 Minuten wird abgelesen ($X_{mg} PO_4'''$),

$$\text{Anorganisches Phosphat in Prozent} = \frac{X_{mg} \cdot 400 \cdot \%}{A_{mg} \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}}$$

Die im Becherglas verbliebenen 5 cm³ Suspension werden mit wenig destilliertem Wasser in einen Platintiegel gespült, mit 5 cm³ n-NaOH neutralisiert, mit der 5fachen Menge an Soda versetzt und auf dem Sandbade zur Trockene verdampft. Dann glüht man vorsichtig während 3–4 Minuten, lässt erkalten, fügt 0 cm³ zur Neutralisation und weitere 5 cm³ n-Schwe-

felsäure hinzu, dampft zwecks Abscheidung des grössten Kieselsäureanteils bis zur feuchten Trockene im Trockenschrank bei 120° C ein, nimmt mit 30 cm³ destilliertem Wasser die löslichen Rückstände unter Erwärmen auf, filtriert durch ein Papierfilter und wäscht mit 20 cm³ kaltem destilliertem Wasser. Nun wird mit n-NaOH gerade bis zur Ausfällung der Eisenhydroxyde neutralisiert und mit destilliertem Wasser auf 100 cm³ ergänzt. Hiervon zweigt man 25 cm³ zur Phosphorbestimmung, 50 cm³ zur Titan- und 25 cm³ zur Manganbestimmung ab.

Die der Phosphorbestimmung reservierten 25 cm³ werden mit destilliertem Wasser auf 100 cm³ verdünnt und durch einen Na-Dowex-Austauscher perkoliert gelassen. In 50 cm³ Eluat werden die Phosphor-Ionen nun kolorimetrisch, wie weiter oben angegeben, bestimmt. Den Standardlösungen sind in diesem Falle je $(10 + D_{cm})/8$ cm³ n-H₂SO₄ und ebenso viele Kubikzentimeter n-NaOH beizufügen. Beträgt der gefundene Phosphatwert X_{1mg} , so ergibt sich für

organisches Phosphat in Prozent

$$= \frac{X_{1mg} \cdot 1600 \cdot \%}{A_{mg} \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}} - \text{anorganisches Phosphat in Prozent}$$

(Genauigkeit der PO₄'''-Bestimmung: $\pm 0,001$ mg P in 50 cm³ im Bereich von 0-0,02 mg P).

Die zur Manganbestimmung reservierte Probe versetzt man mit 5 cm³ konz. HNO₃, 2 cm³ alkalischer KJO₄-Lösung sowie einer Messerspitze NaF und stellt die Probe während 2 Stunden in siedendes Wasser. Die entwickelte Permanganatfärbung wird mit Permanganatlösungen bekannten Gehaltes verglichen.

Als Vergleich dienen ebenfalls mit HNO₃ und KJO₄ versetzte und während 2 Stunden in siedendem Wasser gehaltene Standardlösungen von KMnO₄ (1 cm³ n/100 KMnO₄ = 0,11 mg Mn⁺⁺).

Beträgt der ermittelte Mangan Gehalt X_{2mg} , so ergibt sich

$$\text{Gesamtangan als Mn}^{++} \text{ in Prozent} = \frac{X_{2mg} \cdot 800 \cdot \%}{A_{mg} \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}}$$

(Genauigkeit der Mn⁺⁺-Bestimmung $\pm 0,005$ mg).

Der für die Titanuntersuchung reservierten Probe werden 1 g Weinsäure und 0,5 cm³ konz. HCl zugefügt. Hierauf leitet man in destilliertem Wasser gewaschenes H₂S während 1 Minute unter Schütteln der Probe ein und fügt so lange konz. NH₃ hinzu, bis die Lösung deutlich nach freiem Ammoniak riecht. Dann lässt man sie 10 Stunden stehen, filtriert durch

ein dichtes Papierfilter (SCHLEICHER-SCHUELL, Nr. 602) und wäscht mit etwas destilliertem Wasser nach.

Das Filtrat versetzt man nun mit 0,5 cm³ 30prozentiger NaOH, ferner mit 1 cm³ konzentrierter H₂O₂ und erhitzt 2 Minuten zum Sieden. Milchig ausgefallener Schwefel soll dabei quantitativ oxydiert werden und die Lösungen nicht mehr trüben.

Nun werden 4 cm³ konz. HCl und nochmals ½ cm³ Perhydrol beigegeben. Die bei Anwesenheit von Titan auftretende Gelbfärbung lässt sich entweder photometrisch oder visuell mit Testlösungen vergleichen. Letztere bereitet man sich aus Titantyplosungen, welchen auf 50 cm³ Volumen 0,5 cm³ konz. H₂O₂ und ½ cm³ HCl zugefügt wird. Ermittelter Titan-gehalt = $X_{3\text{mg}}$.

$$\text{Gesamtitan, berechnet als Ti'' in Prozent} = \frac{400 \cdot X_{3\text{mg}} \cdot \%}{A_{\text{mg}} \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}}.$$

Gruppe 13: Sulfid- und Gesamtschwefel, neues Verfahren nach
JOHNSON und NISHITA

Zur Bestimmung des Sulfidschwefels wird eine Destillationsapparatur mit Lungeschem Kugelrohr verwendet.

4 mg (100–150 bei deutlich FeS-haltigen Schlämmen, sonst 200–400) werden in einem Kjeldahl-Kölbchen eingewogen und an die Destillationsapparatur angeschlossen. Hierauf spült man während 2 Minuten mit Stickstoff, beschickt das Lungesche Kugelrohr mit 10–20 cm³ Zinkazetatlösung und lässt aus dem Tropftrichter 10 cm³ 6 n-HCl zufließen. Langsam erwärmt man hierauf auf etwa 50–60° C und destilliert ohne Flamme während 15 Minuten das entweichende H₂S in die Vorlage (Geschwindigkeit: 1 Blase pro Sekunde). Bei Sedimentproben aus oligotrophen Seen mit Sulfidgehalt < 0,05 mg pro Einwaage führt man am zweckmässigsten die Sulfidbestimmung auf kolorimetrischer Basis durch. In diesem Falle fügt man nach beendeter Destillation zur Zinkazetatlösung 5 cm³ *p*-Dimethylphenylendiamin sowie 1 cm³ Ferrisulfat in das Kugelrohr, schwenkt während 2–3 Minuten und verdünnt mit Zinkazetatlösung auf 56 cm³. Nach 30 Minuten erreicht die Blaufärbung Farbkonstanz. Zur photokolorimetrischen Extinktionsmessung am «Lumetron» verwendet man Filter 620 (~ 620 mμ) sowie 10 mm Schichtdicke. Zur Justierung des Photometers auf D = 100% wird destilliertes Wasser verwendet. Beträgt die abgelesene Durchlässigkeit D und die daraus berechnete Extinktion $e = 2 - \log D\%$, so ergibt sich der Schwefelgehalt der Probe aus: $S''_{\text{mg}} = 0,12 \cdot e$

und

$$\text{Schwefel HCl-löslich in Prozent} = \frac{S''_{\text{mg}} \cdot 100 \cdot \%}{A_{\text{mg}} \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}}$$

Bei Schwefelmengen ungefähr $> 0,05 \text{ mg S}$ verwendet man mit Vorteil die jodometrische Methode. In diesem Falle fügt man nach beendeter Destillation $B \text{ cm}^3$ (10–20) $n/50$ Jodlösung sowie 2 cm^3 $6n$ HCl zur Vorlage und lässt das an den Wandungen haftende Sulfid durch leichtes Schwenken während 2–3 Minuten ablösen. Den Inhalt spült man in ein rund 10 cm^3 Aqua destillata und 1 cm^3 $6n$ HCl enthaltendes Becherglas, in welchem man zuvor durch Zusatz von 1 Messerspitze Soda eine CO_2 -Atmosphäre schafft. Hierauf titriert man unter Zusatz von 2–3 Tropfen Stärkelösung mit $C \text{ cm}^3$ $n/50$ Natriumthiosulfatlösung zurück.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n/50 Jodlösung} = 0,321 \text{ mg S''},$$

$$\text{Schwefel, HCl-löslich in Prozent} = \frac{(B_{\text{cm}^3} - C_{\text{cm}^3}) \cdot 32,1 \cdot \%}{A_{\text{mg}} \cdot \text{Trockengewichtsfaktor}}$$

Zur Restschwefelbestimmung macht man den Inhalt des Kölbchens mit einem Überschuss von $0,5 \text{ cm}^3$ 32prozentiger NaOH alkalisch, fügt 10 cm^3 2prozentige Bromlösung sowie 2 Porzellankügelchen zu. Hierauf kocht man gelinde während $\frac{1}{2}$ Stunde (Vorsicht wegen «Stossens»), vertreibt durch HCl-Zusatz und Kochen das überschüssige Brom und verdünnt auf 25 cm^3 Volumen mit doppelt destilliertem Wasser.

Abbildung 18

Für die Reduktion des Schwefels und Auffangen des Schwefelwasserstoffes verwendet man die in Abbildung 18 dargestellte Apparatur (JOHNSON und NISHITA). In Merkurichloridlösung und Kaliumpermanganat vorgereinigter Stickstoff tritt in das Zersetzungskölbchen *A* ein und spült die in diesem bei 115–117° C zu H₂S reduzierten Schwefelverbindungen in eine Pyrogallol und Natriumphosphat enthaltende Waschflüssigkeit im Gaswaschrohr und schliesslich zur Absorption in Zinkazetatlösung.

Vor der Ausführung der Bestimmung wird die Gaswaschröhre *B* rund 4–5 cm hoch mit Pyrogallol-Waschflüssigkeit beschickt und als Vorlage 50 cm³ Zinkazetatlösung in einem 50-cm³-Messzylinder bei *C* zur Absorption angeschlossen. Zur Ausführung der Analyse pipettiert man 2 cm³ des auf 25 cm³ verdünnten Aufschlusses in das Zersetzungskölbchen *A* ein, lässt aus einer weitleumigen Pipette rasch 4 cm³ Reduktionsreagens zufließen und schliesst den Kolben sofort an die Apparatur an. Nun leitet man den vorgereinigten Stickstoff in *A* ein (Geschwindigkeit rund 1 Blase pro Sekunde, gezählt in *C*) und erwärmt das Zersetzungskölbchen im Ölbad auf 115–120° C während ½ Stunde. Dann fügt man zur Vorlage *C* 5 cm³ Dimethylphenylendiaminlösung und 1 cm³ Ferrisulfatlösung zu. Die photokolorimetrische Bestimmung erfolgt gleich wie beim Sulfidschwefel, ebenso die prozentuale Berechnung des Restschwefels.

Erforderliche Reagenzien

Äthylalkohol, reinst, 96prozentig.

Alkalische Perjodatlösung, 10prozentige KOH, 10% KJO₄ enthaltend.

Aluminium-Standard: 1,68 g Alaun [Al(NH₄)(SO₄)₂ · 12 H₂O] werden in 1 l destilliertem Wasser gelöst. Vor Gebrauch wird 1:10 verdünnt, dann entspricht 1 cm³ = 0,01 mg Al⁺⁺⁺.

Ammoniumazetat, fest, p. a. Merck.

Ammoniumazetat, 2 n, auf pH 6,3 mit Ammoniak neutralisiert.

Ammoniumazetat, 2 n.

Ammoniak, konz. (Liquor Ammonii «Kahlbaum» p. a.).

Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer: 54 g NH₄Cl p. a. Merck und 350 cm³ konz.

Ammoniak (25prozentig) werden in destilliertem Wasser zu 1 l gelöst.

Ammoniummolybdat, fest, p. a. Merck: Für die SiO₂-Bestimmung ist jeweils frisch eine 10prozentige wässrige Lösung herzustellen.

Ammoniummolybdat-Schwefelsäure: 5 g Ammoniummolybdat und 0,1 g Natriumwolframat werden in 50 cm³ destilliertem Wasser unter leichtem Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten mit 175 cm³ verdünnter reiner Schwefelsäure (1:1) gemischt.

Aurintrikarbonsäure, 0,1prozentige wässrige Lösung.

Borax-Puffer: 38,2 g Borax p. a. Merck werden in der Wärme mit 500 cm³ destilliertem Wasser gelöst, 30 Minuten bei kleiner Flamme gekocht, 400 cm³ reine 0,1 n Salzsäure zugetropft und mit destilliertem Wasser auf 1 l ergänzt.

Bariumchloridlösung, 1 n.

«Calgon»-Lösung, 10prozentig.

Dimethyl-*p*-phenylendiaminlösung: 1 g dieser analysenreinen Substanz wird in 50 cm³ destilliertem Wasser gelöst, 200 cm³ konz. Schwefelsäure zugesetzt und mit destilliertem Wasser auf 1 l ergänzt.

Eriochromschwarzindikator: 2 g Eriochromschwarz werden in 500 cm³ Alkohol aufgelöst.

Ferri-Ammoniumsulfatlösung: 25 g Ferri-Ammoniumsulfat p. a. Merck werden in 150 cm³ destilliertem Wasser gelöst, mit 5 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und mit destilliertem Wasser auf 200 cm³ ergänzt.

Jodlösung, n/10.

Kaliumzyanidlösung, 0,1prozentig, reinst.

Kaliumbisulfatlösung, n/14: 9,714 g getrocknetes KHSO₄ p. a. Merck werden mit destilliertem Wasser zu 1000 cm³ gelöst.

Kalium-Quecksilberjodidlösung, hergestellt aus vereinten Lösungen von 21,57 g HgCl₂ p. a. Merck und 26,6 g KJ p. a. Merck in 150 cm³ destilliertem Wasser gelöst, und 23,88 g KJ p. a. Merck, in 250 cm³ destilliertem Wasser gelöst.

Kaliumpermanganatlösung, 0,1 n.

«Komplexon», 0,02 m: 7,44 g Dinatriumsalzdihydrat der Äthylendiamintetraessigsäure werden in destilliertem Wasser zu 1000 cm³ gelöst (Einstellung gegen Ca⁺⁺-Lösung).

Kupfersulfatlösung, 0,1 n.

Mangansulfat p. a. Merck, fest.

Murexid, 1prozentige wässrige Lösung, frisch herzustellen.

Natronlauge, konz. (Liquor caustici purus 1,35 N-frei, p. a. Merck).

Natronlauge, 10prozentig.

Natronlauge, 2 n.

Natronlauge, n/5, karbonatfrei: Dowex-2 (Anionenaustauscher) wird so lange mit n-NaOH versetzt, bis im Eluat keine Cl⁻-Ionen nachgewiesen werden können. Hierauf wäscht man lange mit destilliertem Wasser und lässt n/5 NaOH perkolieren.

Nachher erfolgt Titerstellung.

Natriumkarbonat, 1 n, hergestellt und aufbewahrt in Kunststoffflaschen.

Natrium-Dowex (Kationenaustauscher, aromatisches Kohlenwasserstoff-Polymer mit kerngebundenen Sulfosäuregruppen): Der im Handel als Dowex-50 erhältliche Austauscher wird in destilliertem Wasser während 1 Stunde zur Quellung und anschliessend etwa 20 cm hoch in ein Glasrohr von ungefähr 40 cm Länge gebracht, welches nach unten durch Glaswolle und Glashahn abgeschlossen ist. Als Innendurchmesser wählt man 2,5–3 cm. Hierauf wird von unten nach oben mit destilliertem Wasser bis zu einer momentanen Ausdehnung von 50–70% rückgespült und dies so lange fortgesetzt, bis keine Partikel bei dieser Ausdehnung mehr ausgespült werden. Dann lässt man während 30–45 Minuten pro 50 cm³ Austauschervolumen etwa 200–300 cm³ 10prozentige NaCl-Lösung perkolieren und wäscht während 1 Stunde mit destilliertem Wasser nach. Zur Regeneration lässt man rund 200 cm³ 10prozentige HCl und anschliessend 200–300 cm³ 10prozentige

NaCl pro 50 cm³ Austauschervolumen perkolieren. Vor Gebrauch wird wiederum gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen.

p-Nitrophenol-Lösung, 0,05prozentige wässrige Lösung.

Oxalsäure, n/10.

Oxydationsgemisch für C-Bestimmung, bestehend aus gleichen Gewichtsteilen K₂Cr₂O₇ und Ag₂CrO₄. Herstellung von Ag₂CrO₄: 34 g AgNO₃ p. a. Merck und 19,5 g K₂CrO₄ werden in je 500 cm³ destilliertem Wasser gelöst und zusammengegossen. Nach dem Absitzen der Silberchromatfällung wird die überstehende Lösung dekantiert und der Rückstand 2mal durch Zugabe von je 500 cm³ destilliertem Wasser und anschliessendem Dekantieren gewaschen. Schliesslich giesst man den Brei in eine weite Glasschale und trocknet während etwa 48 Stunden bei 40–50° C im Trockenschrank.

Phenolphthaleinlösung: 3,75 g Phenolphthalein p. a. Merck werden in 1 l Alkohol gelöst.

Pyrogallol-Waschflüssigkeit: 10 g NaH₂PO₄ und 10 g Pyrogallol werden in 100 cm³ destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung ist nur 1–2 Tage haltbar.

Perhydrol, Wasserstoffsuperoxyd, 30prozentig, nicht stabilisiert, p. a. Merck.

Reduktionsreagens für S-Bestimmung: 15 g roter Phosphor p. a. Merck, 100 cm³ Jodwasserstoffsäure p. a. Merck und 75 cm³ 90prozentige Ameisensäure p. a. Merck werden in einem 250-cm³-Schliffsiedekolben mit eingeschmolzenem Gaszuleitungsröhrchen zusammengebracht und in der Sulfiddestillationsapparatur nach JOHNSON und NISHITA im Stickstoffstrom während 1 Stunde bei 115–117° C (Ölbad 115 bis 120° C) am Rückflusskühler gekocht. Das Reagens ist zweckmässig vor jeder Untersuchungsserie frisch herzustellen.

Salpetersäure, konz., p. a. Merck, 39prozentig.

Salzsäure, konz., p. a. Merck, 39prozentig.

Salzsäure, 2n.

Salzsäure, 6n.

Salzsäure, n/5.

Schwefelsäure, konz., 98prozentig, p. a. Merck.

Schwefelsäure, 1 n.

Selen p. a. Merck.

Silikatstandardlösung: Diatomeenplankton wird in einem Platintiegel geglüht und der Rückstand in 10prozentiger Salzsäure während 10–12 Stunden suspendiert. Hierauf wird filtriert und der Rückstand nochmals leicht geglüht. Den Tiegel lässt man im Exsikkator über CaCl₂ erkalten. 100 mg des geglühten Materials schmilzt man im Pt-Tiegel während ¼ Stunde mit der 10fachen Menge an Soda unter leichtem Schwenken. Der Rückstand wird anschliessend mit destilliertem Wasser zu 1 l in Kunststoffgeräten gelöst. 1 cm³ = 0,1 mg SiO₂.

Stärkelösung: Zu 900 cm³ kochender, gesättigter Kochsalzlösung werden 100 cm³ 10prozentige Stärkelösung zugegeben und noch 5 Minuten weitergekocht.

Stickstoffwaschflüssigkeit: In einer 2prozentigen Kaliumpermanganatlösung werden 5–10% HgCl₂ gelöst.

Tashiro-Indikator: 20 mg Propylrot p. a. werden mit 0,75 cm³ n/10 NaOH im Achatmörser fein zerrieben, mit 40 cm³ destilliertem Wasser verdünnt und auf dem Wasserbad bis zur völligen Lösung erwärmt. Nach dem Abkühlen werden 60 cm³ wässrige Methylenblaulösung, die insgesamt 5 mg enthalten, zugefügt.

Tiron-Indikator, 2prozentige wässrige Lösung von Brenzkatechin-3,5-disulfosäure. Weinsäure, p. a. Merck, fest.

Zinkacetatlösung, 50 g $\text{Zn}(\text{OOC}\cdot\text{CH}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 12,5 g $\text{NaOOC}\cdot\text{CH}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ werden mit destilliertem Wasser zu 1 l gelöst. Diese Stammlösung wird zum Gebrauch 10fach verdünnt.

Zinnchlorürlösung: 6 g Zinn p. a., granuliert, werden mit rund 10 cm³ destilliertem Wasser und etwa 15 cm³ reiner konz. Salzsäure bis nahezu zum völligen Lösen am Rückflusskühler gekocht. Dabei ist die Flamme so zu stellen, dass dem Kühler keine HCl-Dämpfe entweichen. Die Lösung wird zum Schluss auf 150 cm³ mit destilliertem Wasser aufgefüllt und für den Gebrauch jeweils frisch 10fach verdünnt. Wird die Stammlösung trüb, so ist eine neue zu bereiten. Der Stammlösung setzt man einige Körnchen Zinn zu.

Schliffett für Schwefelbestimmung: 5 g Silikon-Schliffett versetzt man in einem kleinen Becherglas mit 10 cm³ Jodwasserstoffsäure und 10 cm³ Hypophosphorsäure und rührt während 45 Minuten bei Siedetemperatur mit einem Magnet. Die Öffnung des Becherglases wird mit einem mit Wasser gefüllten Rundkolben während dieser Operation zu Kühlzwecken bedeckt.

IV.

BEISPIELE ZUR ERFORSCHUNG DER TROPHISCHEN ENTWICKLUNGSGESCHICHTE EINES SEES AUF GRUND STRATIGRAPHISCHER, CHEMISCHER SEDIMENTANALYSEN

An Hand des ausgearbeiteten Analysenganges wurde eine Reihe von Bohrprofilen verschiedener Seen, teilweise ausführlich, teilweise nach einem gekürzten Programm, chemisch und physikalisch untersucht. An einigen Beispielen sollen nun Grundzüge der Sedimentbildung und -zusammensetzung einiger Voralpenseen gezeigt und die kennzeichnenden Veränderungen einzelner Schlammkomponenten, in denen wir bereits früher typische Trophieindikatoren vermuteten, im Zusammenhang mit der bekannten, neueren Entwicklung der betreffenden Gewässer diskutiert werden.

a) Bohrprofil aus dem heute noch oligotrophen Walensee

Zwischen zwei hohen, steil abfallenden Bergketten tief eingesenkt, erstreckt sich auf einer Höhe von 427 m ü. M. dieser 15,5 km lange und 1,5–1,7 km breite, maximal 147 m tiefe Voralpensee. Seine Zuflüsse, die den Kanton Glarus entwässernde Linth, die Sez und eine ansehnliche

Zahl kleinerer Wildbäche, welche bei Platzregen und Regenperioden oft gewaltig anschwellen, schwemmen diesem Gewässer oft riesige Mengen an Gesteinsmaterial zu.

In Abbildung 19 sind zwei Bohrkerne von den tiefsten Stellen des Walensees abgebildet und die Untersuchungsergebnisse eines Bohrkernes, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind, graphisch dargestellt. Die aufgeschnittenen Bohrprofile boten uns in natura ein wechselvolles Bild feiner und feinster, oft markant rot, braun, grün, gelb und grau gefärbter Schichten, die gelegentlich durch massive, zentimeterhohe Sandzwischenlagen unterbrochen wurden. Die jährlichen Ablagerungshöhen lassen sich schwer abschätzen, denn der See ist nach den Untersuchungen von THOMAS [164] noch von ausgesprochen oligotrophem Charakter und bildet daher am Seegrund keine durch periodischen Sauerstoffschwund bedingte schwarze Schwefeleisenschichten aus, die im Wechsel mit hellen Ablagerungen zusammen als Jahresschichten angesehen werden und uns über die jährlichen Sedimenthöhen orientieren könnten. Aber auch andere Anhaltspunkte über den jährlichen Sedimentabsatz fehlen uns, so dass wir unsere Analysenresultate nicht auf spezifische Jahresbelastung (Sp.J.B.) umrechnen konnten.

Der zwischen 55% und 78% schwankende Gehalt an *HCl-Unlöslichem* deutet auf einen beträchtlichen Anteil an allochthonem Material hin, welches vorwiegend anorganischer Natur ist und dessen Teilchen meist Schluff- oder Tongröße aufweisen. Der *HCl-lösliche Anteil* besteht vorwiegend aus *Kalk*, und zwar berechnet als Ca^{++} in Mengen von 8,8–15,5%. Eine Zunahme im Bohrprofil nach oben zu ist nicht festzustellen. Selbst Sedimentmaterial aus Einschwemmungsschichten, zum Beispiel solches aus den Probestellen 12 und 13, liefert Kalziumwerte von 14–15%. Diese Ergebnisse passten anfänglich nicht in unsere Vorstellungen über die Kalkanreicherung in Sedimentmaterial, denn es herrscht in geologischen und limnologischen Kreisen die Auffassung, dass der Kalk der Sedimente – wie wir noch sehen werden – durch physikalisch-chemische, insbesondere aber durch biogene Vorgänge ausgefällt, dem Epilimnion entstamme. BRÖNSTED und WESENBERG-LUND [21], SUCHLANDT [160], AUERBACH, MAERKER und SCHMALZ [6] und MINDER [108] wiesen schon früh nach, dass auf Grund der Kohlensäureassimilation des Phytoplanktons freie Kohlensäure dem Seewasser entzogen, das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht des Wassers an zugehöriger Kohlensäure unterschüssig und dadurch die Ausfällung von CaCO_3 bewirkt wird. In besonders planktonreichen Wasserschichten beobachtete MINDER stark phenolphthalein-alkalische

Reaktion, was ihn vermuten liess, dass im Zuge der CO_2 -Assimilation auch die Bikarbonationen von den Phytoplanktern gespalten wurden, eine Hypothese, die RUTTNER [142] durch exakte Versuche bestätigte. Neben dieser von MINDER als «biogene Entkalkung» bezeichneten Kalkausfällung kann der Entkalkungsvorgang auch durch physikalisch-chemische Vorgänge erfolgen, denn zugehörige Kohlensäure entweicht dem Wasser auch infolge abnehmender Löslichkeit von CO_2 mit zunehmender Temperatur. Diese «thermische Entkalkung» ist nach der Ansicht MINDERS [109] jedoch nur von geringer Bedeutung, was wir auf Grund von Laborversuchen an mittelhartem Wasser bestätigen können. Schliesslich ist auch an die CO_2 -austreibende Wirkung zu denken, welche durch die intensive Belüftung gewisser Wasserschichten bei Wellenbildung und bei der üppigen Entwicklung des Phytoplanktons sich einstellen kann. PORTNER [133] fand mit zunehmender Wassertemperatur einen linearen Abfall des Kalkgehaltes im oligotrophen Neuenburgersee. Da sowohl die biogene als auch die thermische Entkalkung mit zunehmender Erwärmung einsetzt, können keine Rückschlüsse auf die thermische Entkalkung gezogen werden. Würden wir beispielsweise für den Walensee eine mittlere Sedimenthöhe von 5 mm, einen Gehalt an Ca^{++} des Ablagerungsmaterials von 10% und einen Wassergehalt von 70% in Rechnung setzen, so ergäbe dies eine spezifische jährliche Belastung an Ca^{++} von rund 40 mg. Eine Ablagerung von 40 mg Ca^{++} , entsprechend 100 mg CaCO_3 , kann im Walensee schon deshalb nicht biogenen Ursprungs sein, weil beispielsweise selbst im heute planktonreichen Bodensee nur 10 mg Ca^{++} mehr abgelagert wird als in früheren Zeiten, da die Planktonproduktion noch bedeutend geringer war. Wir können uns einen Kalkabsatz von 40 mg Ca^{++} auch nicht auf thermischem Wege vorstellen. Der Kalkgehalt der typischen, markanten Einschwemmungsschichten einerseits und der HCl-lösliche *Magnesium*anteil des Sedimentmaterials von 0,2–1,9% anderseits – Magnesium wird nach den bisherigen Beobachtungen aus dem Seewasser nur in sehr kleinen Mengen ausgefällt – lässt uns vermuten, dass der Kalk der Walensee-Sedimente grösstenteils allochthoner Herkunft ist. Manche Bäche, welche kalkhaltiges Material aus Rutschungen, durch mechanische Erosion und bei Überschwemmungen von der Erdoberfläche wegschwemmen und zu Tale fördern, sind ursprünglich vor ihrem Quellaustritt meist aus biologischen Abbauprozessen mit CO_2 so angereichert, dass sie im Boden bis zu einigen hundert Milligrammen Kalk pro Liter zu lösen vermögen. Nach dem Quellaustritt wirkt die Belüftung an der Erdoberfläche CO_2 -entziehend, und die CO_2 -Spannung im Wasser strebt dem Gleichgewichts-

zustande mit dem CO_2 -Partialdruck der Atmosphäre entgegen, welcher bei einem Gehalt von etwa 1–2 mg CO_2 /l erreicht wird. Diese Kohlensäuremenge steht jedoch nur mit rund 70–80 mg CaCO_3 /l im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Bäche sind jedoch meist kalkreicher und daher oft unterschüssig an zugehöriger Kohlensäure; eine Aggressivität gegenüber mitgeschwemmtem suspendiertem Kalk besteht daher nicht. Wohl genügen unsere Untersuchungen über die Natur der durch Bäche eingeschwemmten Schwebstoffe nicht, um die Vermutung der allochthonen Herkunft des Kalkes zu bestätigen, doch können wir aus den Angaben von PORTNER [133] entnehmen, dass zum Beispiel die Schwemmstoffe einiger Zuflüsse zum Neuenburgersee 50–90% HCl-Lösliches enthalten. Ferner fanden wir im Schwemmmaterial der Zuflüsse der Landquart GR und in dieser selbst HCl-lösliche Anteile von 20–30%. Das Herkunftsproblem des Kalkes wird uns auch bei der Besprechung anderer Seen noch beschäftigen. Wir vermuten, dass auch die *organische Substanz*, die im Vergleich zu eutrophen Seen nur 1/5–1/10 ausmacht und Kohlenstoffgehalte von 0,4–1,4% und Gesamtstickstoffwerte von 0,02–0,09% ergibt, weitgehend allochthoner Herkunft ist. Die meisten Ablagerungen zeichnen sich nämlich durch einen im Verhältnis zum C-Gehalt hohen «*Humussäurewert*» aus. Typisch scheint uns ferner die relativ hohe *Druckfestigkeit* des Sedimentmaterials zu sein, die bereits in 4 cm Schlammtiefe 50–981 Dyn/cm² erreicht. Es fehlen eben grössere Mengen an stark wasserbindenden organischen Molekülen. In den Sedimenten selbst dieses oligotrophen Sees können wir stellenweise *Schwefeleisen* in Mengen bis zu 0,05% finden. Eine genaue Betrachtung zeigt, dass schwarze FeS-Körner insbesondere innerhalb der Ablagerungen von Blättern oder unmittelbar über feinstem organischem, mikroskopisch als Schwemmmaterial erkennbaren Detritus auftreten, also dort, wo vermutlich teilweise leicht abbaubare organische Substanz die Ausbildung kleiner sauerstoffarmer Zonen bewirkt und die bakterielle Entstehung von Schwefelwasserstoff ermöglicht. Der *Phosphorgehalt* ist mit 0,2–0,7% im Vergleich zu andern oligotrophen Seen als sehr hoch zu bewerten. Auch in bezug auf diesen Schlammbestandteil liegt die Vermutung nahe, dass er allochthoner Herkunft ist, denn das Einzugsgebiet ist besonders apatitreich.

Betrachten wir nun jene Komponenten, die uns Aussagen über die trophische Entwicklung zu machen erlauben, so fällt uns auf, dass *Xanthophylle* erst von etwa 30 cm Sedimenttiefe nach oben zu gefunden werden können und selbst an der Schlammoberfläche mit rund 0,1·10⁻²% Werte erreichen, die noch um 1–2 Zehnerpotenzen niedriger sind als solche, die

in eutrophen Seen gefunden werden. Eine Parallele zum Xanthophyllgehalt ergibt sich auch aus der mikroskopischen *Diatomeenanalyse*. Kieselalgen finden sich erst von jenen Sedimenttiefen an, wo wir erstmals Pigmentfarbstoffe extrahieren konnten. Die Zahl der planktischen Diatomeenzellen ist zwar von dieser Zeit bis heute um das rund 10–15fache angestiegen. Die Diatomeenmenge ist jedoch im Vergleich zu eutrophen Seen noch sehr gering. Die neuere Entwicklung der Planktonproduktion ist auch aus dem Werteverlauf der *freien Kieselsäure* zu erkennen. In den Ablagerungen, die tiefer als 30 cm im Bohrprofil liegen, erhielten wir mit 0,015% freier Kieselsäure lediglich Extraktionsblindwerte. Die jüngsten Sedimente geben rund 0,04% freie Kieselsäure ab, eine Menge, die zwar im Vergleich zu eutrophen Seen wiederum klein ist, aber zusammen mit den übrigen für die Planktonentwicklung massgebenden Indikatoren doch eine leichte trophische Veränderung in den letzten 30–50 Jahren auch im Walensee erkennen lässt.

**b) Bohrprofil aus dem oligotrophen, jedoch in langsamer
Umwandlung begriffenen Bodensee**

Der auf einer Höhe von 399 m ü. M. gelegene Bodensee-Obersee mit seinen für Voralpenseen besonders grossen Ausmassen (rund 37–38 km Länge, 10–11 km Breite und 252 m Tiefe) stellt, gesamthaft betrachtet, auch heute noch einen oligotrophen See dar. Während vor rund 20 Jahren das Wasser selbst in den grössten Tiefen und am Ende der Sommerstagnation noch mit Sauerstoff bis zu 80–90% gesättigt war [6], lassen neueste Untersuchungen, bei denen Sättigungen stellenweise von nur noch 60% ermittelt wurden [177], bereits ein beträchtliches Sauerstoffdefizit erkennen.

Die aus verschiedenen Seeteilen des Obersees aus über 100 m Tiefe entnommenen, etwa 1 m langen Bohrkerns zeigten untereinander gewisse Parallelen. Gemeinsam ist beispielsweise allen Sedimentproben der hohe, meist 50–70% ausmachende Anteil an feinstem, aus Schluff- und Tonfraktionen bestehende mineralische, salzsäureunlösliche Anteil, auf den auch HUMMEL [73] hinwies, ebenso die relativ hohe Druckfestigkeit, ferner die feinen, oft spärlich auftretenden Schwefeleisenschichten, die unregelmässig die gelblichen, gelbgrauen und violettgrauen Ablagerungen unterbrechen.

Ein Bohrprofil, das in Abbildung 20 dargestellt ist und dessen Ergeb-

nisse in Tabelle 3 zusammengestellt sind, unterscheidet sich in den obersten Partien nun doch von allen übrigen. Auf der Höhe von Arbon, Seemitte, konnten wir nämlich in 170 m Tiefe am aufgeschnittenen Bohrkern feststellen, dass die im mittleren und unteren Teile des Bohrprofils aperiodisch auftretende feinste FeS-Schichtung in den 4–5 cm mächtigen jüngsten Ablagerungen eine auffallende Periodizität aufweisen. Diese Schwefeleisenbildung muss nach unsern Erfahrungen im Zusammenhang mit periodisch anfallendem organischen Material stehen, welches aus der abgestorbenen Planktonvegetation, aus organischen Schwemmstoffen oder aus beiden zusammen stammen kann. Unter der Voraussetzung periodischer jährlicher FeS-Bildung hätten wir es hier mit der Ausbildung typischer, durch die Schwefeleisenschichten nach oben zu begrenzter Jahresablagerungen zu tun, die uns somit die genauen jährlichen Ablagerungshöhen messen und die jährliche spezifische Belastung einzelner Schlammkomponenten berechnen lassen. In den übrigen Profilpartien konnte oft eine periodische Wechselfolge zwischen rund 2–3 mm hohen, violettgrauen und 1–2 mm mächtigen, gelbbraunen Ablagerungen gefunden werden, die zusammen eine Schichthöhe von 3–5 mm und damit eine sehr ähnliche Sedimentmächtigkeit ergeben wie die jüngsten als Jahresablagerungen vermuteten Sedimentserien. Von diesen Voraussetzungen ausgehend haben wir die im folgenden insbesondere für die trophische Entwicklung massgebenden und noch zu diskutierenden Werte einzelner Schlammkomponenten in bezug auf ihre spezifische Jahresbelastung berechnet.

Aus den Ergebnissen der *Diatomeenanalyse* ist ersichtlich, dass sich aus den Sedimentproben von erst etwa 50 cm Profiltiefe an nach oben zu, das heisst seit ungefähr 100 Jahren, Diatomeen quantitativ bestimmen lassen. In den Ablagerungen vor der periodischen FeS-Schichtung konnten nur *Centricae*, in den jüngsten Ablagerungen hingegen in stets zunehmendem Masse *Tabellaria fenestrata* sowie Zellen von *Fragilaria crotonensis* ausgezählt werden. Im Jahressediment von 1953 erreichte die Zahl der Diatomeen pro Quadratcentimeter Seeboden rund $6 \cdot 10^5$. Sie ist rund 10–20mal kleiner als die in eutrophen Seen gefundenen Zahlen. In den an Diatomeen leeren Sedimenten finden sich, wie im Walensee, freie Kieselsäure in Mengen, die als Extraktionsblindwerte zu betrachten sind. Hätte in diesen Ablagerungen eine Zersetzung der Kieselalgen stattgefunden und wären diese aus einem solchen Grunde mikroskopisch nicht mehr nachweisbar, so müsste entsprechend ein höherer Gehalt an freier Kieselsäure gefunden werden. Die Zunahme freier Kieselsäure findet jedoch ebenfalls erst dort statt, wo

wir gleichzeitig Diatomeenzellen bestimmen könnten. In den Sedimenten von 1953 beträgt der Gehalt an freier Kieselsäure rund 0,5 mg Sp.J.B. In eutrophen Seen liegt er meistens nur um 50–100% höher. Die Veränderungen im Trophiegrad kommen aber auch in der Anreicherung des *Xanthophylles* dieser Sedimente zum Ausdruck. Aus den mehr als 100 Jahre alten Ablagerungen konnten keine Xanthophylle extrahiert werden. Erst aus den Diatomeen führenden Ablagerungen lassen sich solche gewinnen. Die Zunahme der in etwa 50 cm Profiltiefe noch in sehr kleinen Mengen vorhandenen extrahierbaren Xanthophylle von rund 0,001 mg Sp.J.B. erfolgt besonders rasch in den jüngsten, 8–10 Jahre alten Ablagerungen, wo der Gehalt dieser Pigmentfarbstoffe bis auf rund 0,02 mg Sp.J.B. ansteigt. Die im Bohrprofil nach oben zu ebenfalls zunehmenden Gehalte an Diatomeenzellen, freier Kieselsäure und Xanthophyllen lassen übereinstimmend erkennen, dass sich in neuerer Zeit – insbesondere aber in den letzten 10 Jahren – im Bodensee eine sehr deutliche Veränderung im trophischen Zustand vollzogen hat.

Inwiefern mochte sich die Umgestaltung in den trophischen Verhältnissen auch auf andere chemische Bestandteile der Sedimente auswirken? In erster Linie brachte die zunehmende Eutrophierung einen vermehrten Anfall an *organischer Substanz* aus den Planktonvegetationen mit sich. So steigt der Gehalt an *organischem Kohlenstoff* von durchschnittlich 5 mg Sp.J.B. der untersten Profilpartien auf durchschnittlich 8 mg Sp.J.B. an und dürfte Schuld an der vermehrten, insbesondere an der periodischen Schwefeleisenbildung in den jüngsten Ablagerungen sein. Die «*Humussäurewerte*», welche im Bohrkern nach oben zu das 2–3fache gegenüber den untersten Profilpartien erreichen, deuten nun an, dass zusätzlich auch der Anfall an organischen Schwemmstoffen grösser geworden ist. Die spezifischen *biochemischen Sauerstoffzehrungen* liefern Werte von 0,9–3,1 mg; die Ergebnisse sind schwer zu interpretieren, denn ein Zusammenhang mit der Veränderung des Gewässerzustandes ist nicht zu erkennen. Auch im *Kalkgehalt* sind Wandlungen zu finden. Die im unteren Teil des Bohrkerns liegenden Partien weisen bereits einen Ca^{++} -Gehalt von rund 40 mg Sp.J.B. auf. HCl-lösliches *Magnesium* finden wir im Sedimentmaterial in Mengen von 0,5 bis 4,5 mg Sp.J.B. Aus den gleichen wie im Walensee dargelegten Gründen vermuten wir, dass dieser Kalkanteil vorwiegend allochthoner Herkunft ist. Die Ablagerungen der letzten 10 Jahre weisen im Mittel 10 mg Ca^{++} Sp.J.B. mehr auf, und wir sind der Ansicht, dass diese Zunahme im Zusammenhang mit der vermehrten Planktonproduktion, das heisst mit der durch sie intensivierten biogenen Entkalkung steht.

Dem Bodensee wird im Gegensatz zum Walensee wenig phosphathaltiges Gesteinsmaterial zugeschwemmt. Die jüngsten Ablagerungen enthalten mit rund 0,15 mg PO_4 Sp.J.B. rund 3mal mehr *Gesamtphosphor* als die ältesten im Bohrprofil erfassten Sedimente. Wir vermuten, dass die Sedimente entsprechend der vermehrten Planktonproduktion und der damit verknüpften Phosphorassimilation aus dem Seewasser durch die Ablagerung abgestorbenen Planktons an Phosphor angereichert wurden.

c) Bohrprofil aus dem heute eutrophen Zugersee

Dieser in der Zentralschweiz am Fusse der Rigi gelegene See von 38 km² Oberfläche, welcher vorwiegend von landwirtschaftlich genutztem, nur im unteren Seeteile von intensiv besiedeltem Ufergebiet umsäumt wird, ist durch eine Einschnürung in zwei verschieden tiefe Becken, den Zuger Unter- und Obersee, geteilt. Der Seeboden des erstgenannten Seeteiles senkt sich bis knapp vor der Einschnürung auf rund 120 m Tiefe ab, während der übrige Zugersee, das Walchwiler Becken, trichterförmig auf eine Tiefe von 198 m abfällt.

In Abbildung 21 ist die Photographie eines auf der Höhe von Walchwil in 197 m Tiefe entnommenen und aufgeschnittenen Bohrkerns zusammen mit den Analysenergebnissen dargestellt. Das Bohrprofil lässt sich in natura weit besser von Auge in zwei Teile gliedern: die oberen 10 cm sind durch periodische Schwarz-Weiss-Schichtungen, die durch eine Einschwemmung allerdings einmal unterbrochen werden, visuell charakterisiert, während im übrigen Teil des Bohrkerns eine nahezu regelmässige Folge von gelblichweissen und bräunlich gefärbten Schichtchen, frei von Schwefeleisenlagen, zu erkennen ist, die zwar öfters durch stark braun gefärbte, für das Auge hervorstechende, rund 1–2 cm hohe Schichtlagen unterbrochen werden. Es lag nahe, diese Repetitionsschichtung auch als eine Art Jahresschichtung anzusehen. Die durchschnittliche Mächtigkeit einer solchen mutmasslichen Jahresschicht beträgt nämlich bei einem Wassergehalt von rund 50% 1,2–1,5 mm, und die ältesten, durch die Schwefeleisenlagen sicher begrenzten Jahresschichten des oberen Profiteiles weisen eine heutige Schichthöhe von etwa 2 mm bei 72–75% Wassergehalt auf. Letztere würden bei einem solchen von nur 50% um rund einen Drittel, das heisst um etwa 0,7 mm, zusammengestaucht, wobei eine restliche Sedimenthöhe von rund 1,3 mm resultieren würde. Auf Grund dieser Jahresschichtenannahme gelang es auch, die verschiedenen braunen, 1–2 cm hohen Schichten zu datieren. Ein Vergleich mit Auf-

zeichnungen über Naturkatastrophen [94] ergab nämlich, dass die erwähnten Zwischenlagen im Zusammenhang mit Katastrophenhochwässern (K.H.W.), Erdbeben, Uferrutschungen und -senkungen eingeschwemmt wurden. Die Sedimente, die wir mit unserer Bohrrapparat im Zugersee bis etwa zum Jahre 1590 zurück erfassen konnten und deren Analyseergebnisse in Tabelle 4 zusammengestellt sind, weisen vor der Jahrhundertwende bis in die ältesten im Bohrkern enthaltenen Ablagerungen einen *Xanthophyllgehalt* von 0,003–0,007 mg Sp.J.B. und *freie Kieselsäure* in Mengen von 0,07–0,18 mg Sp.J.B. auf. Mikroskopisch lassen sich an *Diatomeen* nur *Centricae* erkennen, deren Zellenzahl zwischen $0,04$ und $0,09 \cdot 10^6$ Sp.J.B. schwankt. Man gewinnt daraus den Eindruck, dass die Intensität der Planktonproduktion innerhalb der hier betrachteten Zeitspanne eine gewisse Konstanz zeigte, die erst um die Jahrhundertwende eine wesentliche Veränderung erfuhr. 1898 wies BACHMANN [8] nebst Zyklotellen im Plankton des Zugersees erstmals *Oscillatoria rubescens* nach, welche, wie wir aus den planktologischen Erhebungen von BRUTSCHY [22] ersehen, zum Beispiel im Herbst des Jahres 1907 massenhaft auftrat. Ferner fand er im gleichen Jahre nebst *Dinobryonarten*, *Ceratium hirundinella* und verschiedenen *Cyclotellaarten* bereits *Asterionella gracillima* und *Fragilaria crotonensis* – Pennatae, die wir in den Sedimenten erst nach der Einschwemmung von 1910 finden und auszählen konnten. Die Umgestaltung in der Planktonbiozönose und die intensivierte Planktonproduktion, die bereits kurz nach der Jahrhundertwende sich durch Wasserblütenbildung kundtat, spiegelte sich auch in den nach dem Jahre 1900 abgelagerten und untersuchten Sedimenten. Die Gehalte an Xanthophyllen, an freier Kieselsäure sowie an geformter Kieselsäure steigen bis zum Jahre 1934 rapid an. In diesem Jahre erfolgte im Zusammenhang mit ausserordentlich starkem Niederschlag eine Rutschung bei Walchwil, in deren Folge an der 197 m tiefen und hier untersuchten Seestelle 5 cm hoch allochthones Material abgelagert wurde. Vermutlich brachte die dabei erfolgte Verdünnung des Seewassers durch nährstoffärmeres Niederschlagswasser ausser in der Kieselalgenproduktion einen deutlich feststellbaren kurzzeitigen Rückschlag in der Entfaltung der übrigen, offenbar in bezug auf Nährstoffbedarf anspruchsvolleren Phytoplankter mit sich. Im Jahre 1950 erreichte jedoch die Intensität der Phytoplanktonproduktion, wie wir aus den Sedimenten ersehen, mit 0,09 mg Xanthophyll, 1,4 mg freier Kieselsäure und 1,7 mg geformter Diatomeenkieselsäure spezifischer Jahresbelastung ein Maximum innerhalb der mit den Ablagerungen dieses Bohrkerns erfassten Zeitspanne.

Die trophische Entwicklung des Zugersees zeichnete sich aber auch in

andern Sedimentkomponenten ab. Wir finden Bestandteile, die teils aus der Planktonvegetation direkt stammen, teils aber durch die chemischen Veränderungen des Epi- und Hypolimnions beeinflusst, ein charakteristisches Verhalten in der Anreicherung im Sediment erkennen lassen. Im folgenden seien zunächst nur die Ergebnisse zwischen den Einschwemmungen analysierter Sedimente betrachtet. Unmittelbar äussert sich die Planktonproduktion im Anfall an *organischer Substanz*. Der *Kohlenstoffgehalt* der Sedimente vor der Jahrhundertwende schwankt zwischen 1,1 und 1,7 mg Sp.J.B., derjenige an *Gesamtstickstoff* zwischen 0,08 und 0,27 mg Sp.J.B. In den Ablagerungen der letzten Jahre hingegen erreicht der Kohlenstoff 7–10 mg, der Gesamtstickstoff 0,7–1 mg Sp.J.B. Die Belastung an organischem Material während der oligotrophen Phase des Zugersees ist im Vergleich zu früheren Stadien des Bodensees 3–4mal geringer. Insbesondere lässt sich pro spezifisches Jahressediment auch nur ein Drittel des im Bodensee-Sedimentmaterial der noch früheren oligotrophen Phase gefundenen «*Humussäurewertes*» bestimmen, was auf einen entsprechend kleineren Anteil an allochthonem organischem Material hinweist. In den jüngsten Ablagerungen des Bodensees erreicht der C-Gehalt bei einer – gemessen am Xanthophyllgehalt – 3mal geringeren Planktonproduktion etwa die gleiche Kohlenstoffbelastung wie der Zugersee. Zwar nehmen auch die Humusstoffe in den jüngsten Ablagerungen des Zugersees zu, doch erreichen sie nur etwa die Hälfte der in den gleichaltrigen Ablagerungen des Bodensees gefundenen Werte. Entsprechend kleiner fallen auch die Werte der spezifischen *biochemischen Sauerstoffzehrung* in den Ablagerungen der oligotrophen Phase des Zugersees aus, wo wir eine solche von 0,1–0,7 mg bestimmen konnten, während sie in den jüngsten Sedimenten rund 2 mg, etwa gleichviel wie in den entsprechend obersten Ablagerungen des Bodensees, aufweisen.

Die enge Verknüpfung des Anfalles an organischer Substanz und der Bildung von *Schwefeleisen* am Seegrunde geht auch aus diesem Bohrkern hervor. Während die Sedimente vor der Jahrhundertwende praktisch frei von FeS sind, erkennt man von 1913 an erstmals FeS-Lagen. Der Kohlenstoffgehalt ist gegenüber den frühern Ablagerungen etwa doppelt so gross (2,7 mg Sp.J.B.) und steigt rapid an. Offenbar kam es an der hier untersuchten Stelle des Sees von 1913 an zu periodischem, eventuell sogar zu dauerndem Sauerstoffschwund am Seeboden, welcher vermutlich von der Schwimmschlammschicht ausgehend, parallel mit der fortwährenden zunehmenden Belastung an organischem Kohlenstoff immer weiter ins Hypolimnion vorrückte. Heute liegt die Sauerstoffgrenze im Frühsommer

in 120 m, im Herbst in etwa 100 m Tiefe [113]. Nur im Herbst konnten wir, parallel mit der Entstehung von Schwefelwasserstoff, die Bildung von FeS beobachten. Der Sulfidgehalt erreicht im Bodensee in Sedimenten von rund 10 mg jährlicher Kohlenstoffbelastung rund 0,5 mg Sp.J.B. an Sulfid-Ionen. Im Zugersee beträgt sie bei ungefähr gleichem jährlichem Kohlenstoffabsatz jedoch rund das Doppelte. In letzterem See ist der Anfall an Plankton hingegen rund 3mal grösser. Wir vertreten die Ansicht, dass die organische Substanz aus den Plankterzellen bedeutend grössere Sauerstoffzehrungen als das organische Schwemmaterial bewirkt und erstere daher auch in weit höherer Masse die FeS-Bildung verursacht. Im Gehalt an *Gesamtschwefel* sind zum Verlauf der FeS-Werte Parallelen erkennbar. Der grösste Anteil an Schwefel ist meist, sofern FeS vorliegt, an dieses gebunden.

Die Wandlung in der Sedimentzusammensetzung wirkte sich auch auf die *Konsistenz* der Ablagerungen aus. Die jüngeren, an organischer Substanz reichen Sedimente stellen nahezu dünnflüssiges Material dar und ergeben bei einem Wassergehalt von 70–80% eine Druckfestigkeit von weniger als 25–981 Dyn/cm². Das Phänomen der biogenen *Entkalkung* kommt auch im Zugersee, insbesondere in den rezenten Ablagerungen, zum Ausdruck. Die Sedimente der oligotrophen Phase des Sees weisen zwar bereits eine spezifische Jahresbelastung von 20–30 mg Ca⁺⁺ auf, deren Herkunft vermutlich allochthon, zum geringeren Teil vielleicht auch biogen und physikalisch bedingt sein kann. Für die allochthone Herkunft des Kalkes sprechen besonders die kalkreichen, durch Naturkatastrophen bedingten Einschwemmungen. Es ist denkbar, dass im Verlaufe eines Jahres auch bei Platzregen oder während Zeiten von Schmelzwasseranfall von den Bächen Kalkschutt eingeschwemmt wird. Mit der vermehrten Planktonproduktion in neuerer Zeit einhergehend, lässt sich nun auch eine deutliche Kalkzunahme von rund 20 mg Ca⁺⁺ Sp.J.B. gegenüber den älteren Ablagerungen feststellen, die wohl in erster Linie biogenen Ursprungs ist.

Phosphor- und Eisengehalt der Sedimente zeigen schliesslich ein für die im Zusammenhang mit der Eutrophierung sich im Hypolimnion vollziehenden Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung charakteristisches Verhalten. Während der Eisengehalt in den Sedimenten der oligotrophen Phase eine spezifische jährliche Belastung von 2–3 mg aufweist, steigt sein Wert mit zunehmender Eutrophierung bis zum Jahre 1934 auf 8 mg, erreicht hier ein Maximum und sinkt dann trotz weiterschreitender Eutrophie auf rund 3 mg ab. Ähnlich verhält es sich mit dem Phosphor. In den Ablagerungen vor 1900 erreicht der Gesamtphosphor Werte von 0,15 bis

0,19 mg Sp.J.B. Um die Jahrhundertwende steigt der Phosphorwert sehr rasch an und erreicht mit 1,4 mg Sp.J.B. etwa 1930 ein erstes Maximum, sinkt vorübergehend auf rund 1 mg ab, steigt nach der Einschwemmung von 1934 bis zum Jahre 1945 nochmals, und zwar bis auf 2,8 mg an und sinkt schliesslich in den obersten Ablagerungen auf 1,4 mg ab. Wir können uns die Ausbildung solcher Eisen- und Phosphat-«Nasen» in einem Bohrprofil etwa folgendermassen erklären: Die Eutrophierung bringt, wie wir von chemischen Seeuntersuchungen her wissen, unter anderem stets eine Zunahme der freien Kohlensäure, des gelösten Eisens und der Phosphationen im Hypolimnion mit sich. Phosphor und Eisen gelangen in Form chemischer Fällungen, adsorptiv an diesen haftend oder inkarniert in Planktonorganismen, mit zunehmender Eutrophierung vermehrt aus den trophogenen Wasserschichten ins Sediment. Dabei dürfte der Chemismus, insbesondere der Sauerstoffgehalt und die Menge der Kohlensäure des Hypolimnions bei der Auflösung anfallender Sedimente und für den Stoffaustausch Schlamm-Wasser massgebend verantwortlich sein. Wir stellen uns vor, dass mit zunehmender Eutrophierung zunächst die Sedimente unter anderem an Eisen und Phosphor angereichert werden, weil der Sauerstoffgehalt des Tiefenwassers die Reduktion dreiwertiger Eisenverbindungen nicht ermöglicht, andererseits aber die Menge freier Kohlensäure nicht genügt, um eine durch Auflösen sichtbare Abnahme dieser beiden Komponenten im Sediment zu bewirken. Mit weiterschreitender Eutrophierung hingegen dürfte es so weit kommen, dass trotz vermehrten Anfalls an Eisen- und Phosphorverbindungen die Auflösung im Hypolimnion und die Rückwanderung aus dem frisch abgelagerten Sediment so gross wird, dass die Sedimente an solchen Verbindungen mit zunehmender Eutrophierung deutlich erkennbar verarmen.

Die *Einschwemmungsschichten* sind chemisch durch ihren auffallend geringen prozentualen Anteil an freier Kieselsäure, an geformter Diatomeenkieselsäure, an Xanthophyllen sowie durch ihren überaus hohen Gehalt an «Humussäure» charakterisiert. Bei der Umrechnung dieser prozentualen Anteile auf spezifische Jahresbelastung ergeben sich entsprechend der meist zentimeterhohen Sedimentmächtigkeit sehr hohe spezifische jährliche Ablagerungsmengen für die einzelnen Schlammkomponenten, deren Werte meist aus dem Kurvenverlauf, der sich aus den Daten der übrigen Probestellen aufzeichnen lässt, herausstechen. Bei der Sodaextraktion erhält man zum Beispiel Extraktionsblindwerte; allein die Multiplikation mit der grossen jährlichen Ablagerungsmenge ergibt zwangsläufig auffallend hohe Werte an freier Kieselsäure. Ferner müssen grosse Mengen an

allochthonem Material «auskämmend» auf suspendierte Stoffe eines Gewässers einwirken, indem die anorganischen Partikel Planktonorganismen mitreissen, denn nur so ist es erklärbar, dass wir auch in den Einschwemmungsschichten gelegentlich Diatomeen, Krustazeenpanzer und geringe Mengen an Xanthophyll bestimmen können. Diese Betrachtung zeigt, dass bei der Beurteilung eines Bohrprofils sowohl die prozentualen Werte als auch die spezifischen jährlichen Ablagerungsmengen zu einer sinnvollen Deutung der Entwicklung eines Sees benötigt werden.

d) Bohrprofile aus dem heute stark eutrophierten Zürichsee

Der untere, auf 406 m ü. M. gelegene Zürichsee, durch den Damm bei Rapperswil vom Obersee getrennt, zieht sich als 2–3 km breites und rund 29 km langes Band bis Zürich. Seine maximale Tiefe von 142 m erreicht der Zürich-Untersee im unteren Drittel. In den letzten Jahren hat das Zürichseeufer durch Industrie und Wohnstätten allseitig eine derart intensive Besiedlung erfahren, wie sie wohl kaum an anderen Schweizer Seen zu finden ist.

Auf Grund der günstigen fischereilichen Verhältnisse, der Quantität und Qualität des Planktons vor der ersten im Jahre 1896 erfolgten Massentwicklung von *Tabellaria fenestrata* und der zwei Jahre später erfolgten Entfaltung von *Oscillatoria rubescens* können wir annehmen, dass sich der Zürichsee bis dahin in einem oligotrophen Zustand befand [75]. Die Sauerstoffbestimmungen von KUNZ [92], die nur bis in 100 m Tiefe durchgeführt wurden, liessen erkennen, dass der See bereits 1910 einen zum Aufsehen mahnenden Grad von Eutrophie erreicht hatte. Spätere Untersuchungen von MINDER [110], THOMAS und MÄRKI [166] zeigten eine schubartige Weiterentwicklung der Eutrophie. NIPKOW [117] fand an Hand zahlreicher Bohrkerne, dass nach der ersten Massentwicklung von *Tabellaria fenestrata* im Jahre 1896 die Ablagerung von Faulschlamm erfolgte, der in Seetiefen von über 100 m geschichtet auftritt und den Anbruch einer neuen Phase im Seegeschehen bekundete. Da die neuere Entwicklung des Zürichsees aus zahlreichen chemischen und biologischen Untersuchungen, insbesondere des Pelagials, bekannt ist, verfolgten wir die trophischen Veränderungen auch in den Ablagerungen durch detaillierte chemische Analyse einzelner Jahresschichten und verglichen diese Resultate mit den auf anderem Wege erhaltenen Ergebnissen.

Mit unsern kleinen Bohrapparaten ist es nur möglich, Ablagerungen zu erfassen, die während der letzten 300–500 Jahre abgelagert wurden. Das

ist, gemessen am bisherigen Alter unserer Voralpenseen, das man auf mehr als 10000 Jahre schätzt, eine recht kurze, für manche Seen freilich eine sehr bedeutungsvolle Zeitspanne. Auf Grund paläobotanischer Forschungen wissen wir, dass seit der letzten Eiszeit in bezug auf Klima und Vegetation manche Verschiebungen eintraten, und Seenstratigraphen [39], [49], [54], [55], [61], [99], [101], [120] lehren uns, dass diese Umweltsveränderungen deutliche Wechsel in der mineralogischen und biologischen Sedimentzusammensetzung mit sich brachten. Die Möglichkeit, im Zürichsee mit dem Kolbenbohrapparat in die Frühstadien des Zürichsees vorzustossen und auf einwandfreie Art und Weise ein lückenloses Bohrprofil von mehreren Metern Länge zu gewinnen, nutzten wir gerne zu einer detaillierten chemischen Untersuchung, zur Erprobung der Analysenmethodik sowie zur Prüfung unserer Annahmen über die Zusammenhänge zwischen Sedimentchemismus und Trophiegrad aus.

Die im folgenden zu diskutierenden Ergebnisse stammen zum Teil aus einem Bohrkern, der an der tiefsten Stelle des Zürichsees in 140 m Tiefe auf der Höhe Oberrieden mittels der Kolbenbohrapparatur entnommen wurde. Das 8,3 m lange Profil musste in seinen obersten Partien durch einen mit unserm in Abbildung 4 dargestellten Bohrgerät entnommenen Bohrkern ergänzt werden, denn die obersten Partien verwischen beim Bohrvorgang mit der Stetson-Kullenberg-Apparatur. In 140 m Tiefe ist nun infolge wohl steter FeS-Bildung unmittelbar über dem Seeboden nur äusserst schwach eine Jahresschichtung zu erkennen, so dass wir uns genötigt sahen, zum detaillierten Studium der während der letzten 50 Jahre abgelagerten Sedimente mit der in Abbildung 2 dargestellten Bohrapparatur ein Bohrprofil etwa 3,5 km seeaufwärts in 120 m Tiefe zu entnehmen, das heisst an einer Stelle, wo wir eine äusserst ausgeprägte Jahresschichtung finden.

In Abbildung 22 wurde versucht, das frisch aufgeschnittene und in diesem Zustand photographierte Profil (von Abb. 24) schematisch und stark zusammengezogen gemeinsam mit den in Tabelle 6 zusammengestellten Analysenresultaten darzustellen, während die Ergebnisse der chemischen Untersuchung eines nur die jüngeren Ablagerungen erfassenden Bohrkernes aus Tabelle 5 hervorgehen und zusammen mit der Photographie des aufgeschnittenen Bohrprofils in Abbildung 23 aufgezeichnet sind.

Die rein visuelle Betrachtung von Bohrkernen, deren Material während der letzten 300–400 Jahre sedimentierte, erweckten den Eindruck, dass unter den an Schwefeleisen reichen, rezenten Faulschlammablagerungen wohl bis zurück zur Eiszeit immer «reinere», vorwiegend tonige Sedi-

mente, mit abnehmendem Gehalt an organischer Substanz und Kalk folgen würden. Entgegen unseren Vorstellungen bot der frisch aufgeschnittene, 8,3 m lange Bohrkern von der tiefsten Stelle des Zürichsees ein äusserst wechselvolles Bild schwarzer, grauer, gelblicher und weisser Schichten, die in unregelmässiger Folge bis in rund 7 m Profiltiefe untereinander wechselten und die rezente Sapropelzone mit ihrer blauschwarzen Farbe als nichts Aussergewöhnliches erscheinen liess (Abb. 24). Auf Grund der Erfahrungen, die wir beim Studium der Zusammenhänge zwischen Sediment-Chemismus und Seezustand an viel kürzeren Bohrprofilen sammeln konnten, sollte es nun möglich sein, zu zeigen, ob der Zürichsee schon vor Jahrtausenden einen solchen oder ähnlichen Trophiegrad vorübergehend, zum Beispiel von Natur aus, erreichte, wie er ihn heute aufweist, oder ob gewisse Sedimente lediglich durch die Vegetationsentwicklung der trockenen Ufergebiete und durch geodynamische Faktoren beeinflusst visuell so auffallend ähnlich wie die jüngsten Ablagerungen erscheinen.

Bei der Interpretation der Untersuchungsergebnisse der über 8,3 m Länge sich erstreckenden Ablagerungen stiessen wir auf eine besondere Schwierigkeit. Es fehlen uns nämlich Anhaltspunkte über die Menge des früheren Sedimentabsatzes, auf Grund derer die Resultate erst exakt miteinander vergleichbar werden. Zwar finden wir längs des Bohrprofils öfters Schichtfolgen, an Hand derer wir gewisse Annahmen über den jährlichen Sedimentabsatz machen könnten. Bei der Umrechnung sämtlicher Resultate auf spezifische jährliche Jahresbelastung ergibt sich ein zu stark mit Fehlern behaftetes Bild. In einzelnen Fällen jedoch, da wo uns die Annahme einer gewissen Ablagerungshöhe möglich erschien, haben wir die spezifische jährliche Belastung an einzelnen Schlammkomponenten berechnet und zu Vergleichen herangezogen. Selbst wenn wir dabei auch Fehler bis 100% in Kauf nehmen müssten, so würde sich uns im Vergleich zu jenen Werten, die uns die rezente Schlammprobe liefert, kein wesentlich verändertes Bild über die Entwicklungsgeschichte des Zürichsees ergeben.

Die pollenanalytischen Untersuchungen, die in freundlicher Weise vom Direktor des Geobotanischen Institutes Rübel, Zürich, Herrn Dr. W. LÜDI, übernommen und deren Ergebnisse uns zu Orientierungszwecken von ihm zur Verfügung gestellt wurden, lassen das hier zu besprechende, 8,3 m lange Bohrprofil generell in die üblichen Zeitabschnitte gliedern und manche Untersuchungsergebnisse im Zusammenhang mit der Geschichte der Landvegetation oft viel verständlicher erscheinen.

Zunächst betrachten wir den Verlauf der für die trophische Entwicklung als massgebend erkannten Komponenten: Xanthophyll und freie Kiesel-

140 m. tief. Höhe Oberrieden. Seemirte

Profiltiefe m	Probestellen- nummern	Besiedlung und Klima
0 -1,15	1-12	Buche - Tanne - Föhre
1,15-2,05	12-16	Buche - Tanne - Fichte, kühler, feuchter werdend, eher ozeanisch
2,05-4,50	16-32	Eichenmischwald, Buche - Tanne - wenig Hasel, weniger warm, vermutlich feucht
4,50-5,25	32-35	Eichenmischwald mit viel Hasel, warm, trocken, weniger kontinental
5,25-5,70	35-42	Hasel - Föhre, warm, trocken, kontinental
5,70-8,30	42-81	Birken - Föhrenzeit (Vorwärmezeit)

säure. Die Ermittlung der geformten Kieselsäure bleibt ebenso wie die mikroskopische Untersuchung auf einzelne Diatomeenarten einer späteren Bearbeitung vorbehalten.

Die untersten, meist gelblichweissen Sedimente des 8,3 m langen Bohrkernes sind von 2-3 mm breiten, gelben Schichten durchzogen und stellen, wie wir durch Vergleiche mit einem die Sedimente bis zur Moräne erfassenden Bohrprofil weiter seeabwärts ersehen können, vermutlich die Fortsetzung mehrere Meter mächtiger Ablagerungen noch viel deutlicher gebänderter Dryastone dar, welche während des trockenen, kalten, arktischen und subarktischen Klimas sedimentierten. In den Ablagerungen der Birken-Föhren-Zeit fehlen fast überall *Xanthophylle*, und die *freie Kieselsäure* liefert mit 0,01-0,02% Werte, die sich erfahrungsgemäss bei der Extraktion aus dem übrigen, kristallisierte Kieselsäureverbindungen enthaltenden Material ergeben. Die Phytoplanktonentfaltung muss also während dieser Zeit äusserst gering gewesen sein. Lediglich in den Ablagerungen zwischen 6,60 und 6,45 m Profiltiefe, das heisst während eines Teils des Kiefernabschnittes, konnten wir bis zu $0,06 \cdot 10^{-2}\%$ *Xanthophylle* und 0,04% freie Kieselsäure bestimmen. Innerhalb dieser Profilpartie sind über einige Zentimeter hinweg mehr oder weniger regelmässige Folgen von schwarzgrünen und bräunlichen bis weissgrauen Schichten zu finden. Je ein Paar hell und dunkel gefärbter Ablagerungen weist eine mittlere Mächtigkeit von 2 mm auf. Eine ähnliche Beobachtung machte WELTEN

[175] an Bohrprofilen aus dem ehemaligen Faulensee, mit dem Unterschied freilich, dass in letzterem diese Repetitionsschichtung fast längs des ganzen Bohrprofils zutage tritt. WELTEN bezeichnet diese seekreidigen, mit gyttjaartigen Schichten wechselnden Ablagerungen, deren einzelne Jahresablagerungen an der tiefsten Stelle durchschnittlich 0,5 mm Mächtigkeit aufweisen, als Jahresschichten und glaubt, den Beweis nach dem Vorschlag von DEECKE [29] auf granulometrischem und pollenanalytischem Wege erbracht zu haben. Möglicherweise stellt auch in unserem Falle ein Paar heller und dunkler Schichten Jahresablagerungen dar, die bei einer durchschnittlich rund 2 mm jährlichen Sedimenthöhe und einem Wassergehalt von etwa 40% eine spezifische jährliche Sedimentmenge von rund 350 mg bzw. eine solche an Xanthophyll von 0,002 mg und an freier Kieselsäure von 0,14 mg ergeben. Wenn wir heute im Walensee an der tiefsten Stelle eine jährliche Sedimenthöhe von 5 mm annehmen können, dann fallen die während der Kiefernzeit erhaltenen Belastungen an Xanthophyll und freier Kieselsäure in die gleiche Größenordnung wie jene Daten, die wir aus den jüngsten Ablagerungen des Walensees erhalten konnten. Dies führt uns zum Schlusse, dass die Planktonentfaltung während jener Zeit im Zürichsee einigermaßen den heute im Walensee herrschenden Produktionsverhältnissen entsprach. Von Probestelle 35, das heisst von Beginn der Eichenmischwaldzeit an, ergeben die Ablagerungen, in denen ebenfalls an wenigen Stellen periodische Schwarzweissfolgen zu erkennen sind, die aber nur eine jährliche Mächtigkeit von $\frac{1}{2}$ – $\frac{1}{3}$ der zuvor erwähnten Sedimente erreichen, zwar die 2–3fache Menge an Xanthophyll und freier Kieselsäure, enthalten aber, in spezifischer Jahresbelastung ausgedrückt, nur etwa gleichviel an diesen beiden Komponenten wie die Sedimente der Zeit stärkster Kiefernausbreitung. Die Menge der Urproduktion klang zur Zeit des starken Auftretens der Buche und Tanne etwas ab, um erst einige Jahre vor der Jahrhundertwende 1800/1900 die während der Eichenmischwaldzeit erlangten spezifischen Ablagerungen an Xanthophyllen und freier Kieselsäure zu erreichen. Der Rückgang der Planktonproduktion geht aus dem Werteverlauf der freien Kieselsäure nicht so deutlich hervor. Da uns die Herkunft dieses Trophieindikators nicht genau bekannt ist, können wir auch keine befriedigende Erklärung für sein Verhalten geben. Die bedeutend geringeren Werte an freier Kieselsäure im Sedimentmaterial der Probestellen 3, 18, 14, 15, 16, 18, 21, 22, 23, 31 und 32 gegenüber solchem benachbarter Untersuchungsstellen lässt uns ersteres als Einschwemmungsmaterial erkennen. Schlagartig holte das Plankton zu Beginn dieses Jahrhunderts zu einer explosionsähnlichen

Produktion aus, wie sie in der Geschichte des Zürichsees auf Grund der Sedimentuntersuchungen zuvor nie beobachtet werden konnte. In den Ablagerungen von 1920 (Abb. 23, Probestelle 11) ist der Gehalt an Xanthophyll mit 0,06 mg Sp.J.B. bereits 20mal so hoch wie in den Sedimenten vor 1900. Bis Ende 1925 steigt er nur auf 0,07 mg an. Dann erfolgte offenbar ein weiterer Schritt in der trophischen Entwicklung, denn der Xanthophyllgehalt in den Ablagerungen von 1930 beträgt bereits rund 0,13 mg, bleibt dann aber bis 1940 praktisch unverändert. Ums Jahr 1945 müssen sich die trophischen Verhältnisse gebessert haben, denn die Menge dieses gelben Pigmentes sank auf 0,11 mg ab. In den Folgejahren wartete das Phytoplankton mit einer neuen Invasion auf. Dabei lagerte sich bis zu 0,28 mg Xanthophyll pro Jahr und Quadratzentimeter ab, eine Menge, die bis jetzt ausser im ebenfalls stark eutrophen Rotsee in keinem anderen eutrophierten Mittellandsee ermittelt werden konnte. Diese stufenartige Entwicklung in der Planktonentfaltung lässt sich, wenn auch weniger prägnant, aus den Werten an freier Kieselsäure ableiten. In den ersten 25 Jahren dieses Jahrhunderts stieg der Gehalt an dieser Komponente um 0,2–0,3 mg, zeigte dann im Gegensatz zum Xanthophyllgehalt allerdings in den folgenden 15 Jahren keine nennenswerte Zunahme und wies im Jahr 1945 keine Abnahme auf. Erst in den letzten 5 Jahren stellen wir, analog der rapiden Zunahme des Xanthophyllgehaltes, auch eine nochmalige Erhöhung um 0,2–0,3 mg fest. Besonders augenfällig spiegelt sich die ungünstige trophische Umgestaltung im Zürichsee in der quantitativen und qualitativen Zusammensetzung der Diatomeenplankter, deren Zellskelette selbst bei feinsten Formen bei der mikroskopischen Sedimentuntersuchung meist völlig intakt zutage treten. Um die Jahrhundertwende tauchten im Sediment erstmals sicher nachweisbar *Asterionella formosa*, *Synedra*-arten und *Diatoma elongatum* sowie *Fragilaria crotonensis* auf, die zusammen mit der ebenfalls erst seit etwa 1870 im Sediment auffindbaren *Tabellaria fenestrata* und den alteingesessenen *Melosira*- und *Cyclotella*-arten innerhalb weniger Jahre zur Massenentfaltung schritten. Dabei erreichten manche Diatomeenarten schon nach kurzer Zeit Entwicklungsmaxima, die erst in späteren Jahren nochmals erreicht wurden, während gewisse Diatomeenplankter, insbesondere *Asterionella formosa*, *Synedra*-arten und *Diatoma elongatum* in neuerer Zeit in ihrer Entfaltung zurückzugehen scheinen. Zählt man vom totalen Xanthophyllgehalt denjenigen mittleren Wert ab, der dem Diatomeengehalt zukommt, so resultiert jener Restxanthophyllwert, welcher dem übrigen Phytoplankton entstammt. Vergleiche zwischen diesen Werten und der Anzahl an Diatomeen lassen vermuten, dass

zwischen den Kieselalgen und den übrigen Phytoplanktern eine gewisse räumliche oder auf anderen Ursachen beruhende Konkurrenz besteht, denn meistens entspricht ein Minimum an Diatomeenzellen einem Maximum an Restxanthophyll und umgekehrt.

MINDER [III] wies erstmals die schubartige Entwicklung der Eutrophierung des Zürichsees auf Grund der Herbstmittelwerte des Sauerstoffgehaltes im Hypolimnion (20–130 m) für die Zeitspanne 1920–1941 nach. Nach diesem Autor nahm in den Jahren 1910–1920 die Eutrophie nicht zu, hingegen zwischen 1920 und 1930. Eine gewisse Konstanz blieb in den Jahren 1930–1941. Aus den von THOMAS und MÄRKI [166] weitergeführten Untersuchungen geht hervor, dass eine leichte weitere Zunahme der Eutrophie bis zum Jahre 1945 erfolgte. 1946 und 1947 stellten sich wesentlich bessere Sauerstoffverhältnisse ein, die, wie wir aus den graphischen Darstellungen über das Auftreten von *Oscillatoria rubescens* ansehen, kaum auf trophische Veränderungen zurückgeführt werden können. Dieser mittels der Sauerstoffverhältnisse gedeutete Rhythmus der trophischen Entwicklung lässt sich mit unseren chronologischen Sedimentuntersuchungen, insbesondere mit der Bestimmung der Xanthophylle im grossen und ganzen in Einklang bringen. Die Sedimentanalysen zeigen hingegen in weit verfeinerter Weise auch nur leichte trophische Veränderungen an, die aus Sauerstoffuntersuchungen wohl kaum erkannt werden können.

Welche Veränderungen in der Sedimentzusammensetzung brachten die postglaziale Entwicklung der Pflanzendecke seenbenachbarter Gebiete, geodynamische Faktoren und die trophische Entwicklung mit sich? Betrachten wir zunächst die Mengenverhältnisse der *organischen Substanz* längs dieses Bohrprofils, wie sie insbesondere im Gehalt an organischem Kohlenstoff und Gesamtstickstoff zum Ausdruck kommen, sowie das Zusammenspiel mit der Bildung von *Schwefeleisen* und der Anreicherung an Schwefel. Im untersten, etwa 1 m langen Profilabschnitt, ist die organische Substanz in sehr kleinen Mengen vorhanden (C: 0,5–0,8%, N: 0,01 bis 0,07%). Schwefeleisen fehlt gänzlich. Ebenso sind nur geringste Mengen an Gesamtschwefel (0,03–0,07%) zu finden. Erst von Probestelle 69 an lagerte sich, falls wir etwa gleichen jährlichen Sedimentabsatz voraussetzen können, vermehrt organisches Material ab, welches in manchen Schichten besonders lokalisiert zu finden ist und im Kiefernabschnitt Werte von 1,9% (7 mg Sp.J.B.) und 0,2% N (0,7 mg Sp.J.B.) erreichte. Der vermehrte Anfall an organischem Material dürfte kaum im Zusammenhang mit der zwar vermehrten Planktonproduktion stehen. Vielmehr müssen wir die Gründe hiefür, wie die der bereits angetönten vermutlichen

Jahresschichtung, mit alljährlich wiederkehrenden, durch seefremde Faktoren hervorgerufenen Ereignissen erklären, zum Beispiel durch Ablagerung von vorwiegend allochthonem und autochthonem anorganischem Material während der Frühlings- und Sommermonate und durch Absatz von organischem Schwemmaterial aus der noch lose haftenden Vegetationsdecke während des Herbstes. In solchen allochthonen organischen Ablagerungen finden wir in Extremfällen bis 0,2% gebundene Sulfid-Ionen und müssen daher annehmen, dass sich innerhalb des teilweise leicht zersetzlichen organischen Materials Schwefelwasserstoff zu bilden vermochte. Ähnliche Erscheinungen können wir während der Birken-Föhren-Zeit auch an visuell auffallenden, durch ihre bemerkenswerten, bis 60 cm Mächtigkeit erreichenden, an Korngrösse nach oben zu abnehmenden Einschwemmungsserien beobachten. Die meisten grösseren mineralischen Einschwemmungen sind nämlich von einer dunkel gefärbten, meist grünscharzen, aus feinstem organischem allochthonem Detritus bestehenden «Kappe» bedeckt. So folgt beispielsweise auf die Probestellen 66 und 65, deren Material 0,5% organischen Kohlenstoff und 0,04% Gesamtstickstoff enthält und frei von Schwefeleisen ist, Sedimentmaterial mit 1,6–1,9% C, 0,1–0,07% N und 0,09% S'. In der Einschwemmungsschicht, aus der die Proben 62–58 entnommen wurden und die an der Basis Grobsand aufweist, beträgt der C-Gehalt 0,4–0,7%, der N-Gehalt 0,02–0,04% und der Sulfid-Ionen-Anteil 0%. Darauf folgt eine «Kappe» mit 1,7% C, 0,11% N und 0,17% S' usw. Die niedrigen Humussäurewerte und Humifizierungsgrade zeigen, dass es sich bei diesem organischen Detritus um humus- und ligninarmes Material handelt, dass es also beispielsweise von Kräutern geliefert werden konnte und bei der Lagerung, wie wir von anderen Sedimentuntersuchungen her wissen, Ursache beträchtlicher Sauerstoffzehrunen sein kann. Am Ende der Birken-Föhren-Zeit sowie während der Hasel-Föhren- und Eichenmischwald-Hasel-Zeit musste der jährliche Anfall an organischer Substanz trotz den aus den Analysen sich ergebenden höheren C- und N-Anteilen zurückgegangen sein, denn wir können auf Grund der abnehmenden jährlichen Sedimenthöhe nur noch spezifische Jahresbelastungen im Maximum von 5 mg C und 0,4 mg N errechnen. Das Verhältnis von «Humussäure» zu Kohlenstoff-Gehalt, welches im Humifizierungsgrad ausgedrückt wird, liefert Zahlen, die mit zwei Ausnahmen bis zum Beginn der Eichenmischwaldzeit unter 2 liegen, das heisst, die organische Substanz war bis dahin an Humusstoffen arm. In den darauffolgenden Ablagerungen liegen jedoch die Humifizierungsgrade meistens um 3 und erreichen insbesondere bei der starken Verbreitung der

Eiche, Buche und Tanne sogar solche von 4. Dies zeigt uns recht eindrücklich, dass die organische Substanz auf Grund ihres erhöhten Gehaltes an Humusstoffen nicht nur in bestimmten Mengen allochthoner Herkunft ist, sondern dass offenbar in der Ufergegend eine Neubesiedlung insbesondere durch humusbildende Vegetation stattgefunden hatte, eine Feststellung, die durch das Pollenspektrum bestätigt wurde. Der Anteil an Sulfid-Ionen ist in den Ablagerungen, die in die Besiedlungszeit des Eichenmischwaldes und der Hasel fallen, starken Schwankungen unterworfen. In den Einschwemmungsserien fehlt jegliches Schwefeleisen, das in den Sedimenten ruhiger Zeiten aber bis auf 0,1% steigt. Die Menge an Gesamtschwefel macht wie bei den früheren Proben meist das Doppelte aus, was zeigt, dass der Schwefel offenbar noch in anderer Form vorliegt. Während zur Zeit der Ausbreitung der Buche und Tanne organische Substanz in ähnlichen Mengen wie im vorhergehenden Zeitabschnitt anfiel, ist auf Grund der C- und N-Werte in den Ablagerungen der Buchen-, Tannen-, Fichten- und Buchen-, Tannen-Föhren-Zeit bis einige Jahrzehnte vor der Jahrhundertwende des 19./20. Jahrhunderts bei 1–1,5 mm jährlicher Sedimenthöhe ein noch kleinerer Anfall zu errechnen, der im Minimum noch rund 2 mg C und 0,2 mg N betrug. Die Humifizierungsgrade ergeben, entsprechend der stark humusbildenden Landvegetation, immer noch Werte von über 3. Unmittelbar vor der Bildung der rezenten Faulschlammsedimente betrug der Absatz spezifischer jährlicher Ablagerungen an Kohlenstoff ~ 3 mg, an Gesamtstickstoff $\sim 0,3$ mg. Die rasche Umgestaltung der trophischen Verhältnisse brachte einen in den früher abgesetzten Sedimenten nie beobachteten Anstieg im Anfall an organischer Substanz mit sich, der im Jahre 1953 bereits eine Sp.J.B. von 23 mg C und 1,5 mg N ergab. Eine strenge Proportionalität zwischen diesen beiden, die Menge der organischen Substanz charakterisierenden Stoffen besteht nicht, ebenso herrscht keine strenge Beziehung an organisch gebundenem Kohlenstoff oder Gesamtstickstoff und Xanthophyllgehalt. Dies ist durchaus verständlich, denn die Herkunft des organischen Materials ist eben in wechselnden Mengen auch allochthon. Ferner ist zu berücksichtigen, dass die Quantität des jährlich an der Schlammoberfläche abgebauten Materials Schwankungen unterworfen ist. Würde sich schliesslich in der rezenten Faulschlammzone die organische Substanz ausser den Xanthophyllen bei der Lagerung wesentlich weiter zersetzen, in CH_4 und CO_2 umgewandelt werden und dadurch die Korrelation ungünstig beeinflussen, so müsste sich nach unten zu das Verhältnis von C oder N zu Xanthophyll verkleinern. In den ersten 2 cm Schlammtiefe verhalten sich C:N wie 100:1 bis 50:1. Die gleichen

Verhältnisse und die gleiche Streuung erhält man aber auch in 10–12 cm Schlammtiefe. Der Wechsel im trophischen Zustand brachte im Zusammenhang mit dem vermehrten Anfall an organischer Substanz auch eine entsprechende Anreicherung an Schwefel mit sich. Knapp vor der Jahrhundertwende beträgt der Gehalt an Gesamtschwefel 0,4–0,5 mg Sp.J.B. Der als Sulfid vorhandene Anteil des Schwefels erscheint in den gelblich-weißen und gelbgrauen Ablagerungen, insbesondere der Buchen-Tannen-Fichten-Zeit, meist in «Linsen» und nur seltener in feinen, horizontal liegenden Schichten lokalisiert. Erst von 1910 an konnten wir an unserem Bohrprofil aus 120 m Tiefe eine nach oben zu sich periodisch wiederholende waagrechte Ausbildung von Schwefeleisenlagen erkennen, die gemäss den Untersuchungen von NIPKOW [119] zusammen mit den hellen Zwischen-sedimenten periodische Folgen von deutlich begrenzten Jahresablagerungen darstellen und im obersten Teil der Bohrkerns seeabwärts bereits von 1897 an zu beobachten sind. Der Gehalt an Gesamtschwefel erreicht in den Faulschlammablagerungen der letzten Jahre im Maximum 2,5 mg Sp.J.B., wovon meist 50% auf Sulfidschwefel entfällt. Solche Schwefelwerte konnten in früheren Ablagerungen des Zürichsees nie bestimmt werden.

Parallelen zwischen Gehalt an organischer Substanz und *Oxydierbarkeit* sind zwar längs des ganzen Bohrprofils erkennbar, doch weist die Korrelation derartige Streuungen auf, dass die Bestimmung der organischen Substanz indirekt durch die Ermittlung des organischen Kohlenstoffs und des Gesamtstickstoffs nicht umgangen werden kann.

Organische Substanz wird während der Lagerung selbst über Jahrtausende hin mikrobiologisch nicht völlig abgebaut. Dies beweist uns die *biobiochemische Sauerstoffzehrung*, die in den ältesten Ablagerungen Werte von rund 2 mg, in jüngeren Perioden, zum Beispiel der Eichenmischwaldzeit, 7–8 mg und in den rezenten Ablagerungen entsprechend der Anhäufung an organischer Substanz maximal 23 mg O₂ je Gramm Trockensubstanz ergibt.

Geodynamik, Klima und Trophiegrad spiegeln sich in charakteristischer Weise auch im Gehalt der Ablagerungen an Kalk und *salzsäureunlöslichem* Material, die zueinander ein inverses Verhalten zeigen. In den untersten Sedimentproben des 8,3 m langen Bohrkerns schwankt der Gehalt an Ca⁺⁺ zwischen 4 und 18%. Einschwemmungspartien enthalten ebenfalls Kalk, und zwar 4–13% Ca⁺⁺, was uns vermuten lässt, dass der Kalk auch in den übrigen Sedimenten allochthoner Herkunft sein könnte. Biogene und physikalische Entkalkung fanden ja während jener kalten und planktonarmen Zeit wohl kaum oder in nur höchst geringem Masse statt. In der Zeit

der Kiefernentfaltung lagerten sich, wenn wir die durchschnittliche jährliche Sedimenthöhe von 2 mm in Rechnung setzen, bei 7% Ca^{++} und einem heutigen Wassergehalt von rund 40% im Mittel 25 mg Ca^{++} (62 mg CaCO_3) ab. Die Differenz zum spezifischen jährlichen totalen Sedimentabsatz beträgt rund 290 mg und ergibt vorwiegend den Anteil an HCl-unlöslichem Material. Einen ähnlichen Kalkanfall können wir aus den Materialproben 42–25 errechnen, die insbesondere der Hasel-Föhren- und Eichenmischwaldzeit entstammen und bei einer nur rund 1 mm mächtigen Jahresablagerung bei 40–50% Wassergehalt ungefähr den doppelten bis 3fachen prozentualen Kalkanteil aufweisen. Daraus ergibt sich zwangsläufig ein bis zu einem Drittel reduzierter Anfall von HCl-Unlöslichem. Möglicherweise kann die Abnahme des säureunlöslichen Schwemmaterials auf die wohl geringere mechanische Erosion und Wasserführung der Bäche während dem warmen, trockenen Zeitabschnitt der Hasel-, Föhren- und Eichenmischwaldzeit zurückgeführt werden. Vielleicht wurde die thermische Entkalkung durch die grössere Aufenthaltszeit des Wassers im Zürichsee begünstigt. GROSCHOPF [61] sieht die Ursache der «Seekreidebildung» während dieser Zeitspanne in der vermehrten chemischen Erosion des Gesteins. In den Ablagerungen der kühleren und feuchteren Folgezeiten zeigt der Gehalt an Ca^{++} prozentual abnehmende Tendenz; im Mittel lassen sich aber doch 20–30 mg, in Extremfällen noch 15 mg Ca^{++} an spezifischer Jahresbelastung errechnen. Die jährliche Ablagerung an Kalk seit der Kiefern Ausbreitung zeigt, wenn wir von den Einschwemmungsserien absehen, bis in die letzten Jahrhunderte hinein eine auffallende Konstanz. Ein Einfluss der Phytoplanktonproduktion auf die Anreicherung der Sedimente an Kalk ist während dieser Zeit nicht festzustellen. In den Ablagerungen des 18. und 19. Jahrhunderts finden wir Belastungen an Kalk, die über 40–50 mg Ca^{++} betragen, ohne dass gleichzeitig eine entsprechende Zunahme der Planktonproduktion festgestellt werden kann. Die trophische Umgestaltung des Zürichsees während der letzten 50 Jahre brachte jedoch mit 60–70 mg Ca^{++} Sp.J.B. einen eindeutigen vermehrten Anfall an Kalk mit sich, jedoch nicht in dem Masse, wie wir ihn, der Planktonproduktion entsprechend, erwartet hätten. Dies mag darin begründet sein, dass die – Hand in Hand mit der trophischen Entwicklung – im Hypolimnion sich anreichernde freie Kohlensäure ausgefällten Kalk auflöst und daher nur einen Teil zur Sedimentation gelangen lässt [109]. Gesamthaft betrachtet ist es daher ausserordentlich schwer, aus den Veränderungen im Kalkgehalt der Sedimente *sichere* Schlüsse über die trophische Entwicklung zu ziehen.

Längs des ganzen Profils finden wir auch säurelösliches *Magnesium*, dessen Gehalt zwischen 0,05 und 3% schwankt und unmotiviert auftritt. Erfahrungsgemäss müssen wir diese Schlammkomponente als allochthon ansehen. Sie dürfte insbesondere aus dolomitischem Material stammen.

Die *aktuelle Azidität*, die sich beim Messen mit der Glaselektrode in der Materialsuspension als Summeneffekt der Dissoziationsgleichgewichte ergibt, schwankt in den Materialproben zwischen pH 7,6 und pH 8,5. Die Werte lassen deutliche Parallelen zum Kalkgehalt erkennen.

Die Mengen an *salzsäurelöslichem Eisen* hingegen zeigen Parallelen zum Gehalt an HCl-Unlöslichem. Die ältesten vor der Kiefern-Hasel-Zeit abgelagerten, an HCl-unlöslichem Material reichsten Sedimente schwanken in ihrem Eisengehalt zwischen 0,6 und 6,4% und geben im Mittel etwa 1,7% Eisen ab, was einer mittleren spezifischen Jahresbelastung von 5–6 mg entspricht. Für die wärmeren Folgezeiten lassen sich bei einem durchschnittlich niedrigeren prozentualen Eisengehalt und einer kleineren jährlichen Sedimentmenge nur noch 2–3 mg Fe an Sp.J.B. errechnen, während Sedimente der Buchen-Tannen-Föhren-Zeit spezifische Jahresbelastungen von 4–5 mg Fe ergeben. Kurz vor Beginn der periodischen FeS-Ablagerung kam es zur Ausbildung einer «Eisennase» im Bohrprofil. Bei Probestelle 13 (Abb. 23) erreichte das Sediment mit 1,6% eine Sp.J.B. von 4,8 mg, während bereits 2 cm höher im Bohrkern der Eisengehalt nur noch 0,4% beträgt und eine Sp.J.B. von noch 1,3 mg berechnen lässt, eine Menge, die durchschnittlich auch in der Folgezeit bis zum Jahre 1953 abgelagert wurde. Nicht selten findet man HCl-lösliche Eisenverbindungen besonders in Einschwemmungsschichten angereichert. Es scheint, dass ein gewisser Teil in den Sedimenten gefundener Eisenverbindungen an allochthonem Gesteinsmaterial haftet. Die Ausbildung von «Eisennasen» bestätigt, dass ein Teil der anfallenden Eisenverbindungen aber auch aus dem See stammt. Die stark gealterten, an mineralischem Detritus haftenden Eisenverbindungen dürften nämlich im Gegensatz zu den frisch im See ausgefällten Eisensalzen von freier Kohlensäure kaum angegriffen werden.

Im Werteverlauf des *Gesamt-mangans* kann keine Gesetzmässigkeit und für die Schwankungen vorderhand keine Begründung gefunden werden. Zwischen den Probestellen 81 und 44 finden wir einen Mangangehalt von 0,02–0,09%. In den Ablagerungen der Probestelle 43 wird ein Höchstwert von 0,23% erreicht. Anschliessend sinken die Manganwerte auf 0,05 bis 0,13% ab.

Einen recht unerwarteten Kurvenverlauf ergaben uns die *Gesamtposphorwerte*. Während wir glaubten, dass im Zusammenhang mit der Eutrophierung analog den Beispielen Bodensee und Zugersee insbesondere die rezenten Sedimente an Phosphor angereichert würden und dabei wiederum in den Kurven eine «Phosphatnase» zu beobachten wäre, mussten wir die Feststellung machen, dass bereits die ältesten im Bohrprofil erfassten Sedimente mit maximal 0,2% PO_4''' soviel Phosphor enthalten wie die jüngsten Ablagerungen. Wir vermuteten, da auch die Einschwemmungsproben sehr viel Phosphor enthalten, dass also ähnlich wie im Walensee den Sedimenten durch allochthones Material phosphorreiche Mineralien beigemischt wurden. Eine stichprobenartige mineralogische Untersuchung auf phosphorhaltige Verbindungen, die uns Herr dipl. sc. nat. W. OBERHOLZER in freundlicher Weise durchführte, zeitigte Beimischung von *Apatit*. In den rezenten Faulschlammablagerungen können wir, analog dem Bohrkern des Zugersees, eine «Phosphatnase» beobachten. Innerhalb der FeS-reichen Zone nimmt nämlich bis 1920 der Anfall an Phosphor zu und erreicht in den jüngeren Sedimenten, berechnet als Sp.J.B., keine so hohen Werte mehr.

Die Rolle, welche das in der Pflanzenphysiologie als Spurenelement bekannte *Titan* auch im Zusammenhang mit der Planktonentwicklung spielen könnte, kommt in den Sedimenten nicht zum Ausdruck. In den ältesten Ablagerungen finden wir nämlich bis 0,35%, in den jüngsten hingegen nur 0,10–0,15% Titan. Dieses Element liegt also vorwiegend mineralisch festgelegt bereits in solchen Mengen vor, dass der wohl nur spurenhafte Anteil, welcher mit dem Plankton ins Sediment gelangt, vom übrigen gesteinsgebundenen Titan überdeckt wird.

In welchen Mengen finden wir schliesslich jene Schlammbestandteile, in denen wir Indikatoren für vollzogene *gesteinsdiagenetische Vorgänge* sahen? Der Anteil an *salzsäurelöslichem Aluminium* beträgt in den unter den Ablagerungen der Haselzeit liegenden Sedimenten im Mittel 0,04%, in den übrigen Sedimenten im Mittel 0,07%. Freie Kieselsäure müsste, falls sie durch diagenetische Vorgänge freigesetzt worden wäre, insbesondere in den ältesten Ablagerungen vermehrt auftreten. Dort finden wir sie aber nur in Mengen von höchstens 0,02%, das heisst in einer Quantität, die wir noch als Extraktionsblindwerte in Kauf nehmen müssen. *Austauschbare Kalium- und Natrium-Ionen* sind längs des ganzen Profils in sehr geringer Konzentration vorhanden. So schwankt der Gehalt an Natrium ohne jegliche Gesetzmässigkeit zwischen 0,0002 und 0,0011%. Die Werte an Kalium liegen um rund eine Zehnerpotenz höher und variieren von 0,004 bis

0,013%. Die vermutlich bei gesteinsdiagenetischen Vorgängen freiwerdenden Ionen und Verbindungen sind also selbst in den ältesten Ablagerungen des Zürichsees in geringen Mengen zu finden und lassen keine Umbildungsvorgänge erkennen.

Die *Konsistenz* des Sedimentmaterials durchläuft einen ansehnlichen Bereich. Die obersten, rezenten Ablagerungen sind bei einem Wassergehalt von 66–78% mit einer Druckfestigkeit < 25 und um $25 \cdot 981 \text{ Dyn/cm}^2$ dünnflüssig. Unter dieser schwefeleisenreichen Zone zeigen die Ablagerungen mit einem Wassergehalt von 55–62% und einer Druckfestigkeit von $50 \text{--} 175 \cdot 981 \text{ Dyn/cm}^2$ bereits leicht plastische Konsistenz. Obgleich der prozentuale Wasseranteil in zum Beispiel 4 m Profiltiefe immer noch in der Nähe von 50% liegt, lässt das Sedimentmaterial mit rund $500 \cdot 981 \text{ Dyn/cm}^2$ bereits ein zähes, plastisches Verhalten erkennen. Schwankungen im Wassergehalt bis zu 10% üben in dieser Profiltiefe interessanterweise kaum mehr messbare Veränderungen auf die Druckfestigkeit aus. In den vorwiegend mineralischen Ablagerungen der Birken-Föhren-Zeit sinkt der Wassergehalt auf 30–40% ab. Die Druckfestigkeit erreicht schliesslich in der Birken-Föhren-Zeit $900 \cdot 981 \text{ Dyn/cm}^2$. Das Ablagerungsmaterial ist hier zähe, leicht formbar und trocknet rasch zu einer harten, violettgräuen Masse. (Das Material der Probestelle 81 trocknete vermutlich während des Transportes etwas aus, so dass der Wassergehalt von nur 12,8% sehr wahrscheinlich nicht den wahren Verhältnissen entspricht.)

V.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die limnologische Forschung zeigt, dass der Zustand eines Gewässers von verschiedenen Faktoren bestimmt wird. Zum Verständnis der heutigen trophischen Verhältnisse eines Sees sollte daher die Entwicklungsgeschichte bekannt sein. Diese kann, wie uns das Studium seenstratigraphischer Arbeiten lehrt, aus Bohrprofilen herausgedeutet werden.
2. Die autochthonen Sedimente unserer Voralpenseen sind mit allochthonen Ablagerungen vermischt. Visuelle Betrachtungen sowie mikroskopische stratigraphische Untersuchungen genügen nicht, um die see-eigene trophische Entwicklung herauszulesen. In Vorversuchen wurde

daher zunächst geprüft, inwiefern sich die Gewässereutrophierung im Chemismus rezenter Sedimente spiegelt. Dabei konnte festgestellt werden, dass eine Gruppe von Sedimentkomponenten (organisch gebundener Kohlenstoff, Gesamtstickstoff, organisch gebundener Phosphor und Gesamtschwefel) den Gehalt an gesamter organischer Substanz charakterisiert, während einige Sedimentbestandteile (freie Kieselsäure, deren Herkunft bis heute nicht völlig abgeklärt ist, geformte Kieselsäure aus Diatomeen und Xanthophylle) spezifische Indikatoren für den Trophiegrad darstellen. Einige chemische Verbindungen des Sedimentes lassen in manchen Fällen Veränderungen im Chemismus eines Sees im Zusammenhang mit der trophischen Entwicklung erkennen und zeigen dabei ein charakteristisches Verhalten (Eisen, anorganischer Phosphor, Kalzium).

3. Die durch den Zustand eines stehenden Gewässers deutlich feststellbare chemische Prägung der Ablagerungen führte uns dazu, chemisch-stratigraphische Untersuchungen an Bohrprofilen durchzuführen, um damit die trophische Entwicklungsgeschichte Jahrhunderte oder Jahrtausende zurückverfolgen zu können.
4. Zur Entnahme bis 1 m langer Bohrprofile sowie zur exakten Erfassung einzelner rezenter Jahresablagerungen wurden 2 Lote konstruiert und ihre speziellen Anwendungsgebiete beschrieben. Für die Probenahme mehrere Meter langer Bohrkerne stand uns hingegen eine Bohrrapparat nach STETSON und KULLENBERG zur Verfügung.
5. Für die chemische Untersuchung der Sedimente wurde ein nach limnologischer Fragestellung ausgerichteter Analysengang ausgearbeitet und dabei auch dem Nachweis gesteinsdiagenetischer Vorgänge sowie Fragen des Abbaues und der Umbildung organischer Substanz bei der Lagerung Aufmerksamkeit geschenkt.
6. Bohrprofile aus verschiedenen schweizerischen Voralpenseen wurden nach diesem Analysenschema untersucht und zunächst die Analyseergebnisse von Bohrkernen aus den meist tiefsten Stellen des Walensees, Bodensees und Zugersees diskutiert. Die aus den chemisch-stratigraphischen Untersuchungen gedeuteten trophischen Veränderungen verglichen wir mit der aus andern limnologischen Erhebungen bekannten neueren Entwicklung der betreffenden Seen. An einem 8,3 m langen Bohrkern aus 140 m Tiefe des Zürichsees konnten wir unsere Studien bis zurück zur Birken-Kiefern-Zeit ausdehnen und Planktonproduktion sowie den Einfluss klimatischer und geodynamischer Faktoren auf die Sedimentbildung über Jahrtausende hin zurückverfolgen.

Tabelle 1

Sedimentcharakterisierung

Gewässer		Tiefe der Probestelle m	C _{org.}	N _{total}	P _{org.}	B.S.Z. _s -C.S.Z.	S''	S _{total}	Xantho- phyll	Freie Kiesel- säure	Geformte Diatomeen- Kiesel- säure	Diatomeen- Einzelzellen Pen- natae Cen- tricae	
Verbliebene Ablagerungsmenge in mg/Jahr/cm ²													Zellenzahl · 10 ⁵
a	Bodensee-Obersee:												
1	Konstanzer Trichter	55	4,5	0,23	0,10	1,1	0	0,06	0,001	0,141	0,09	—	1,2
2	Höhe Utwil, 1/3 Seebreite . . .	150	4,6	0,26	0,15	1,3	0,13	0,17	0,001	0,140	0,26	1,2	2,2
b	Walensee, Seemitte, Höhe Murg	145	4,0	0,21	0,15	1,5	0	0,05	0,002	0,140	0,21	2,3	0,9
c	Zürichsee, Höhe Meilen vor etwa 60 Jahren	120	4,9	0,13	0,13	?	0,13	0,40	0,003	0,154	0,10	0,1	1,6
d	Greifensee, Höhe Uster vor etwa 50 Jahren	32	6,5	0,39	0,27	1,4	0,05	0,09	0,004	0,113	0,10	0,1	0,5
e	Hallwilersee, vor etwa 60 Jahren	47	5,6	0,13	0,14	0,9	0,01	0,05	0,004	0,050	0,05	—	0,2
f	Zugersee:												
1	Höhe Oberwil vor etwa 50 Jahren	59	2,4	0,08	0,09	0,4	0	0,05	0,006	0,170	0,01	0	0,1
2	Höhe Walchwil vor etwa 50 Jahren	197	1,7	0,16	0,12	0,3	0,03	0,15	0,007	0,179	0,02	0	0,5
g	Agerisee	82	12,8	0,63	0,13	3,0	0,48	0,62	0,012	0,224	0,29	1,7	4,5
h	Bodensee-Obersee und Untersee:												
1	Arbon, Seemitte	170	9,5	0,41	0,16	1,9	0,44	0,58	0,013	0,465	0,55	1,2	2,2
2	Mammern, Seemitte	29	12,2	0,81	0,21	6,5	0,84	1,00	0,020	0,490	0,23	1,6	2,4
3	Berlingen, Seemitte	40	15,3	0,61	0,25	2,1	0,48	0,62	0,022	0,277	1,76	1,0	1,3
i	Zugersee, Höhe Oberwil	59	3,5	0,16	0,15	0,6	0,29	0,39	0,028	0,550	0,09	1,3	1,2
k	Pfäffikersee, ~ tiefste Stelle . .	34	6,5	0,19	0,12	5,5	0,15	0,32	0,040	0,105	0,25	0,7	2,7
l	Zellersee	14	19,4	1,41	0,32	3,7	0,04	0,06	0,045	0,680	3,52	4,2	12,9
m	Baldeggersee, Seemitte	66	7,0	0,26	0,35	4,5	0,23	0,55	0,050	0,210	1,20	11,6	2,2
n	Hallwilersee, Seemitte	47	8,5	0,30	0,45	4,8	0,34	0,79	0,055	0,182	0,35	3,5	0,9
o	Greifensee, ~ tiefste Stelle . . .	32	14,8	0,63	0,95	7,8	0,49	0,82	0,086	0,570	0,57	2,6	0,2
p	Zugersee, Höhe Walchwil	197	10,0	1,09	0,30	2,3	0,90	1,52	0,087	1,371	1,66	33,8	9,8
q	Gnadensee, ~ tiefste Stelle . . .	17	16,8	1,17	0,42	9,7	0,89	1,10	0,101	0,490	33,3	25,5	22,2
r	Zürichsee:												
1	Höhe Meilen	120	27,1	1,50	0,29	?	1,40	2,51	0,238	0,862	1,46	41,1	16,2
2	Höhe Oberrieden	140	21,2	1,40	0,35	4,9	1,16	1,97	0,238	0,800	1,65	49,5	18,1

Chemismus, Plankton und Planktonabsatz des Pelagials

	O ₂ mg/l über See- grund Minimal- wert	Oberflächenwasser				Dominierende oder sehr häufige Phytoplanktonarten	Plankton- zellen bei Maximalent- wicklung Z/cm ³	Abgelagertes Monatssediment gemessen mit Sedimentmess- pfanne (Angaben von E. A. THOMAS) Einzelzellen · 10 ⁵		
		Phosphate mg/l		Nitrate mg/l				Pennatae	Centricae	Zeit
		Winter	Sommer	Winter	Sommer					
1 2	9–11 ²⁾ 8 ¹⁾	<0,02 ²⁾ <0,02 ¹⁾	<0,02 ²⁾ <0,02 ¹⁾	2 ²⁾ 2 ¹⁾	1 ²⁾ 1 ¹⁾	<i>Tabellaria fenestrata</i> , <i>Fragilaria crotonensis</i> ²⁾ <i>Tabellaria fenestrata</i> , <i>Fragilaria crotonensis</i> , <i>Eudorina elegans</i> ⁵⁾	50–70 ²⁾ etwa 600 ⁵⁾			
b	5–10 ³⁾	<0,02 ³⁾	<0,02 ³⁾	1,4 ³⁾	0,8 ³⁾	<i>Fragilaria crotonensis</i> , <i>Asterionella formosa</i> , <i>Cyclotella</i> arten ³⁾	300–400 ³⁾	0,285 ³⁾	0,102 ³⁾	8.5.–28.6. 1950
g	1 ³⁾	<0,02 ³⁾	<0,02 ³⁾	1,0 ³⁾	<0,2 ³⁾	<i>Fragilaria crotonensis</i> , <i>Cyclotella</i> arten, <i>Microcystis</i> <i>aeruginosa</i> ³⁾ , <i>Chroococcus limneticus</i>	2000–3000 ³⁾	0,234 ³⁾	11,44 ³⁾	24.4.–23.5. 1951
h 2	2–3 ²⁾	0,02 ²⁾	<0,02 ²⁾	1,6 ²⁾	0,4 ²⁾	<i>Tabellaria fenestrata</i> , <i>Fragilaria crotonensis</i> , <i>Asterionella formosa</i> ²⁾	400 ²⁾			
3	0–1 ²⁾	0,02 ²⁾	<0,02 ²⁾	2 ²⁾	0,8 ²⁾	<i>Tabellaria fenestrata</i> , <i>Fragilaria crotonensis</i> , <i>Asterionella formosa</i> ²⁾	150 ²⁾			
i	2–4 ⁴⁾	<0,02 ⁴⁾	<0,02 ⁴⁾	1,0 ⁴⁾	<0,2 ⁴⁾	<i>Tabellaria fenestrata</i> , <i>Cyclotella</i> arten, <i>Oscillatoria rubescens</i> ⁴⁾	700–800 ⁴⁾			
k	0 (H ₂ S) ³⁾	0,12 ³⁾	<0,02 ³⁾	2,0 ³⁾	<0,2 ³⁾	<i>Fragilaria crotonensis</i> , <i>Tabellaria fenestrata</i> , <i>Asterio- nella formosa</i> , <i>Melosira</i> arten, <i>Anabaena cf. affinis</i>		6,00 ³⁾		3.4.–7.5. 1951
m	0 (H ₂ S) ³⁾	0,07 ³⁾	<0,02 ³⁾	1,0 ³⁾	0,6 ³⁾	<i>Fragilaria crotonensis</i> , <i>Tabellaria fenestrata</i> , <i>Asterionella formosa</i> , <i>Oscillatoria rubescens</i> ³⁾				
n	0 (H ₂ S) ²⁾	<0,02	<0,02	1,4	<0,2	<i>Fragilaria crotonensis</i> , <i>Tabellaria fenestrata</i> , <i>Asterionella formosa</i> , <i>Oscillatoria rubescens</i>				
o	0 (H ₂ S) ³⁾	0,16 ³⁾	0,02 ³⁾	3,2 ³⁾	<0,2 ³⁾	<i>Tabellaria fenestrata</i> , <i>Asterionella formosa</i> , <i>Melosira</i> - arten, <i>Anabaena flos aquae</i> , <i>Microcystis</i> arten ³⁾		2,57		3.4.–7.5. 1951
p	0 (H ₂ S) ³⁾	<0,02 ³⁾	<0,02 ³⁾	1 ³⁾	<0,2 ³⁾	<i>Tabellaria fenestrata</i> , <i>Cyclotella</i> arten, <i>Eudorina</i> <i>elegans</i> , <i>Oscillatoria rubescens</i> ³⁾	700 ⁴⁾ (Osc.)			
r										
1 2	0 (H ₂ S) 0 (H ₂ S) ³⁾	0,05 ³⁾	<0,02 ³⁾	1,8 ³⁾	<0,2 ³⁾	<i>Tabellaria fenestrata</i> , <i>Fragilaria crotonensis</i> , <i>Melosira</i> arten, <i>Asterionella formosa</i> , <i>Ceratium</i> <i>hirundinella</i> , <i>Sphaerocystis Schroeteri</i> , <i>Oscillatoria</i> <i>rubescens</i> ³⁾	2000–3000 ³⁾	11,82	13,05	24.4.–23.5. 1951

1) Angaben vom Kantonalen Laboratorium St. Gallen, aus Arbeiten von Dr. E. Wieser und Dr. J. Florin.

2) Angaben aus Untersuchungen von Prof. Dr. O. Jaag und Dr. E. Märki.

3) Angaben vom Kantonalen Laboratorium Zürich, aus Arbeiten von Dr. E. A. Thomas.

4) Angaben vom Oberforstamt Zug, aus Arbeiten von Ing. Nägeli.

5) Angaben von H. J. Elster und F. Gessner [36].

¹⁾ Angaben vom Kantonalen Laboratorium St. Gallen, aus Arbeiten von Dr. E. WIESER und Dr. J. FLORIN.

²⁾ Angaben aus Untersuchungen von Prof. Dr. O. JAAG und Dr. E. MÄRKI. ³⁾ Angaben vom Kantonalen Laboratorium Zürich, aus Arbeiten von Dr. E. A. THOMAS. ⁴⁾ Angaben vom Oberforstamt Zug, aus Arbeiten von Ing. NÄGELI. ⁵⁾ Angaben von H. J. ELSTER und F. GESSNER [36].

XVIII, 1936

Sedimente als Ausdruck des Zustandes eines Gewässers

119

Tabelle 2

*Walen-
Probestelle Murg (Höbe Murg,*

Probennummer:	1	2	3
Probertiefe in Zentimeter	0-0,5	3-3,5	4-4,5
Aussehen der Nassproben	braun- grau	hell- braun, grau, rot,	grau- gelb
Besondere Beimischungen im Sediment			
Druckfestigkeit bei 1 cm ² o-Hauptspant in Dyn·981	< 25	25	50
Wassergehalt in Prozent	65,7	49,4	60,7
Aktuelle Azidität in pH _{el} in Suspension	7,6	7,7	7,8
HCl-unlöslicher Rückstand in Prozent	78,5	65,8	70,0
In HCl gelöste Bestandteile:			
Kalzium, berechnet als Ca ⁺⁺ in Prozent	7,2	11,0	9,8
Magnesium, berechnet als Mg ⁺⁺ in Prozent	0,2	0,3	0,3
Eisen (Fe ⁺⁺ + Fe ⁺⁺⁺) in Prozent	2,74	2,95	3,31
Gesamtphosphor, berechnet als PO ₄ ^{'''} in Prozent	0,72	0,25	0,64
Gesamtstickstoff, ohne NO ₂ ' und NO ₃ ', berechnet als N in Prozent	0,064	0,042	0,062
Sulfidschwefel, berechnet als S'' in Prozent	0,001	0,001	0,047
Chemische Sauerstoffzehrung in mg O ₂ /g Trockensubstanz .	0,2	0,2	0,4
Biochemische Sauerstoffzehrung in mg O ₂ /g Trockensubstanz	5,5	3,0	3,8
Organischer Kohlenstoff, berechnet als C in Prozent	1,4	0,8	0,9
Humussäurewert ε/g Trockensubstanz	0,61	0,26	0,34
Humifizierungsgrad ε · 100/C _{mg} pro g	4,38	3,25	3,72
Freie Kieselsäure, berechnet als SiO ₂ in Prozent	0,034	0,028	0,041
Geformte Kieselsäure, berechnet als SiO ₂ in Prozent	0,103	0,041	0,054
Xanthophylle, berechnet als C ₄₀ H ₅₆ O ₂ in Prozent · 10 ⁻² . .	0,100	0,043	0,035
Schlämmanalyse:			
Grobsand 2-0,2 mm Ø in Prozent	0	0	0
Feinsand 0,2-0,02 mm Ø in Prozent	0	0	0
Schluff 0,02-0,002 mm Ø in Prozent	17	8	5
Ton < 0,002 mm Ø in Prozent	83	92	95
Diatomeeneinzelnellen/g Trockensubstanz · 10 ⁻⁵			
<i>Fragilaria crotonensis</i> , <i>Tabellaria fenestrata</i> , Cyclotellen . .	12,3	6,5	8,5

see

147 m tief, 24. April 1954)

4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
14,5-15 gelb- grau	18-18,5 grau- gelb	20-23 gelb- grau	27,5-28 grau- gelb	30,5-31 hell- grau	38-39 hell- grau	64-66 grau- gelb	69-70 hell- grau	91-93 sand- grau	100-102 dunkel- grau
feinste Holz- stücke	Blatt- fragm.		Blatt- fragm.	Blatt- fragm.					
150	100	150	150	120	150	50	50	700	175
39,8	53,9	49,3	50,7	50,8	46,9	40,4	40,4	23,2	40,4
7,9	7,7	7,4	7,7	7,8	7,8	7,4	8,1	8,1	7,7
58,5	62,9	74,2	64,3	65,6	65,4	69,5	55,7	57,3	63,1
14,3	12,4	8,8	12,1	10,0	11,2	9,5	15,5	15,3	13,6
0,5	0,0	0,6	0,0	1,9	1,4	1,1	0,2	0,0	0,0
1,81	2,38	2,36	1,92	3,42	1,45	1,55	1,68	1,15	0,65
0,26	0,21	0,21	0,24	0,22	0,24	0,25	0,37	0,15	0,44
0,028	0,050	0,088	0,038	0,042	0,042	0,032	0,030	0,016	0,072
0,001	0,046	0,015	0,014	0,029	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
0,1	0,4	0,2	0,2	0,2	0,1	0	0	0	0
3,2	5,2	3,5	4,3	4,2	3,5	3,2	3,3	1,3	2,5
1,1	1,4	1,06	1,2	1,1	0,8	0,7	0,9	0,5	0,4
0,21	0,30	0,27	0,27	0,30	0,27	0,29	0,29	0,07	0,25
1,87	2,14	2,58	2,27	2,75	3,41	4,12	3,22	1,37	6,25
0,018	0,028	0,01	0,015	0,015	0,014	0,010	0,005	0,005	0,001
0,005	0,056	0,003	0,003	0,003	0	0	0	0	0
0,015	0,010	0,010	0,010	0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
0	0	0	0	0	0	0	0	41	0
0	0	0	0	0	0	0	0	31	0
28	23	28	19	25	19	95	33	5	24
72	77	72	81	75	81	5	67	23	76
1,3	8,2	0,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabelle 3

Bodensee-
 Probestelle Arbon (Höhe Arbon, Seemitte,

Probennummer:	1	2	3	4
Probentiefe in Zentimeter	0-0,5	0,5-1	1,2-1,5	2,3-2,8
Mutmasslich verbliebene jährliche Sedimenthöhe in Millimeter	5	5	3	5
Aussehen der Nassproben	gelb	gelb-grau	grau	gelb-grau
Druckfestigkeit bei 1 cm ² o-Hauptspant in Dyn·981	< 25	< 25	< 25	25
Wassergehalt in Prozent	73,8	72,2	68,0	61,7
Aktuelle Azidität in pH _{el} in Suspension	8,0	7,8	7,8	7,9
HCl-unlöslicher Rückstand in Prozent	54,2	59,5	57,5	59,5
In HCl gelöste Bestandteile:				
Kalzium, berechnet als Ca ⁺⁺ in Prozent	16,6	13,8	13,9	12,1
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	63,0	54,8	38,3	67,5
Magnesium, berechnet als Mg ⁺⁺ in Prozent	0,1	0,1	0,1	0,1
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,5	0,5	0,5	0,5
Eisen (Fe ⁺⁺ + Fe ⁺⁺⁺) in Prozent	1,86	1,33	1,56	1,56
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	7,06	5,25	4,33	8,70
Gesamtphosphor, berechnet als PO ₄ ^{'''} in Prozent	0,084	0,062	0,042	0,055
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,318	0,245	0,117	0,308
Gesamtstickstoff ohne NO ₂ ' und NO ₃ ', berechnet als N in Prozent	0,102	0,104	0,162	0,044
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,388	0,412	0,450	0,246
Sulfidschwefel, berechnet als S'' in Prozent	0,005	0,112	0,134	0,064
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,02	0,442	0,372	0,357
Chemische Sauerstoffzehrung in mg O ₂ /g Trockensubstanz (C.S.Z.)	2,4	1,9	1,8	1,1
Biochemische Sauerstoffzehrung in mg O ₂ /g Trockensubstanz (B.S.Z. ₅ -C.S.Z.)	5,6	4,9	3,8	2,5
Spezifische biochemische O ₂ -Zehrung pro Jahressediment in Milligramm	2,1	1,9	1,1	1,4
Organischer Kohlenstoff, berechnet als C in Prozent	1,7	2,4	2,9	1,3
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	6,45	9,50	8,05	7,31
Humussäurewert ε/g Trockensubstanz	0,66	0,66	0,56	0,59
Spezifische Jahresbelastung ε'	0,25	0,26	0,16	0,33
Humifizierungsgrad ε · 100/C _{mg} pro g	3,85	2,75	1,93	4,54
Freie Kieselsäure, berechnet als SiO ₂ in Prozent	0,135	0,118	0,108	0,054
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,511	0,465	0,299	0,302
Geformte Diatomeenkieselsäure, berechnet als SiO ₂ in Prozent	0,0624	0,139	0,164	0,088
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,237	0,550	0,455	0,495
Xanthophylle, berechnet als C ₄₀ H ₅₆ O ₂ in Prozent · 10 ⁻²	0,61	0,33	0,22	0,15
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,023	0,013	0,006	0,008
Diatomeeneinzellen, spezifische Jahresbelastung:				
<i>Tabellaria fenestrata</i> und <i>Fragilaria crotonensis</i> · 10 ⁶	2,5	2,0	1,3	1,2
Cyclotellen, total · 10 ⁶	3,1	5,6	5,0	4,3
Schlämmanalyse:				
Feinsand 0,2 - 0,02 mm Ø in Prozent	0	0	0	0
Schluff 0,02 - 0,002 mm Ø in Prozent	10	14	13	17
Ton < 0,002 mm Ø in Prozent	90	86	87	83

*Obersee**170 m tief, 30. März 1954)*

5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
4-4,6	5,2-6	6,2-6,6	14,1-14,4	19,5-20	30-30,5	39-40	45-45,6	52-52,6	59-61	68-69
6 gelb- grau 50	4 gelbgr- braun 100	4 hellbr- grau 250	3 grau 150	5 grau 225	5 gelb- grau 300	4 hell- grau 300	3 gelb- grau 300	3 grau 300	3 gelb- grau 300	3 gelb- grau 300
60,3	48,3	40,8	66,7	38,0	43,1	37,0	41,0	45,0	48,5	48,8
7,7	7,9	8,0	8,0	7,9	7,9	7,6	7,8	7,8	7,6	7,7
62,2	66,2	55,2	65,6	66,1	66,5	60,5	65,5	72,1	64,5	64,5
11,9	12,0	11,5	9,7	9,1	8,9	10,1	9,1	5,5	9,4	9,3
78,0	71,5	78,5	30,1	81,5	68,8	73,6	46,8	26,4	41,8	41,4
0,15	0,27	0,52	0,41	0,51	0,44	0,25	0,50	0,22	0,10	0,46
0,98	1,60	3,56	1,27	4,55	3,66	1,83	2,57	1,05	0,44	2,05
2,19	1,15	1,59	1,71	1,49	1,51	1,33	1,25	1,33	1,81	1,21
14,30	6,85	10,90	5,30	13,30	12,50	9,70	6,43	6,37	8,05	5,38
0,034	0,030	0,033	0,038	0,031	0,035	0,015	0,012	0,014	0,011	0,015
0,222	0,178	0,226	0,118	0,277	0,288	0,109	0,061	0,067	0,048	0,067
0,034	0,036	0,038	0,122	0,084	0,060	0,076	0,028	0,096	0,082	0,074
0,222	0,214	0,260	0,378	0,752	0,496	0,556	0,144	0,470	0,366	0,328
0,060	0,005	0,005	0,046	0,022	0,005	0,022	0,024	0,039	0,020	0,005
0,392	0,05	0,03	0,143	0,197	0,04	0,161	0,123	0,187	0,089	0,02
1,3	0,6	0,4	0,8	0,6	0,4	0,6	0,5	0,9	0,4	0,5
3,5	4,0	2,5	3,5	3,5	2,0	2,8	2,6	3,8	2,2	2,2
2,3	2,4	1,7	1,1	3,1	1,7	2,0	1,3	1,8	1,0	0,9
1,5	1,1	1,1	1,3	1,2	0,9	0,9	0,8	1,0	0,9	0,8
9,80	6,55	7,52	4,02	10,70	7,43	6,55	4,12	4,80	4,02	3,55
0,55	0,52	0,37	0,30	0,19	0,22	0,19	0,18	0,17	0,18	0,18
0,36	0,31	0,25	0,09	0,17	0,18	0,14	0,12	0,08	0,09	0,09
3,66	4,72	3,36	2,37	1,58	2,45	2,11	2,25	1,70	2,00	2,65
0,041	0,040	0,026	0,039	0,017	0,018	0,013	0,019	0,011	0,014	0,020
0,266	0,242	0,178	0,121	0,152	0,200	0,095	0,098	0,053	0,062	0,089
0,032	0,038	0,013	0,012	0,010	0,005	0,005	0,004	0	0	0
0,209	0,225	0,089	0,037	0,089	0,041	0,035	0,020	0	0	0
0,08	0,07	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
0,005	0,004	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
0,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2,6	3,1	1,4	0,6	1,5	0,8	0,7	0,3	0	0	0
0	0	7	0	0	0	0	0	0	0	0
17	14	14	11	10	11	14	6	7	3	6
83	86	79	89	90	89	86	94	93	97	94

Zuger-

Tabelle 4

Probestelle Walchwil (Seemitte,

Probennummer:	1	2	3
Probentiefe in Zentimeter, Mittel	0	1,2	2,4
Mutmasslich verbliebene jährliche Sedimenthöhe in Millimeter	6	5	3
Druckfestigkeit bei 1 cm ² o-Hauptspant in Dyn · 981 .	< 25	< 25	< 25
Wassergehalt in Prozent	83,6	74,0	74,2
In HCl gelöste Bestandteile:			
Kalzium, berechnet als Ca ⁺⁺ in Prozent	16,1	18,0	17,1
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	45,9	68,1	38,5
Eisen (Fe ⁺⁺ + Fe ⁺⁺⁺) in Prozent	1,20	1,30	1,74
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	3,42	4,92	3,92
Gesamtphosphor, berechnet als PO ₄ ^{'''} in Prozent . .	0,505	0,750	0,670
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	1,44	2,84	1,51
Gesamtstickstoff, ohne NO ₂ ' und NO ₃ ', berechnet als N in Prozent	0,382	0,185	0,192
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	1,09	0,700	0,433
Gesamtschwefel, berechnet als S in Prozent	0,532	0,352	0,468
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	1,52	1,33	1,06
Sulfidschwefel, berechnet als S'' in Prozent	0,312	0,207	0,278
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,895	0,785	0,630
Chemische Sauerstoffzehrung in mg O ₂ /g Trockensub- stanz (C.S.Z.)			
Biochemische Sauerstoffzehrung in mg O ₂ /g Trocken- substanz (B.S.Z. ₅ -C.S.Z.)	8,0	7,7	8,5
Spezifische biochemische O ₂ -Zehrung pro Jahressedi- ment in Milligramm	2,3	2,9	1,9
Organischer Kohlenstoff, berechnet als C in Prozent .	3,5	2,1	3,2
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	10,0	7,9	7,2
Humussäurewert ε/g Trockensubstanz	0,680	0,380	0,400
Spezifische Jahresbelastung ε'	0,194	0,144	0,090
Humifizierungsgrad ε · 100/C _{mg} pro g	1,94	1,81	1,25
Geformte Diatomeenkieselsäure, berechnet als SiO ₂ in Prozent	0,583	0,324	0,090
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	1,66	1,22	0,203
Freie Kieselsäure, berechnet als SiO ₂ in Prozent . .	0,480	0,320	0,353
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	1,37	1,21	0,795
Xanthophylle, berechnet als C ₄₀ H ₅₈ O ₂ in Prozent · 10 ⁻²	3,05	1,85	2,21
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,087	0,070	0,049
Spezifische Jahresbelastung an Diatomeeneinzelzellen mal 10 ⁶			
<i>Tabellaria fenestrata</i>	2,73	1,91	0,43
<i>Fragilaria crotonensis</i>	0,48	0,53	0,25
<i>Asterionella formosa</i> + <i>Synedra</i> arten	0,17	0,32	0,08
<i>Cyclotella</i> (kleine Arten), <i>Stephanodiscus</i> arten	0,08	0,54	0,09
<i>Cyclotella</i> Ktzg. Thw.	0,90	0,61	0,05
Phytoplanktonentwicklung ohne Diatomeen, berech- net als spezifische Jahresbelastung in Milligramm .	0,065	0,054	0,047

see

197 m tief, 8. Juni 1954)

4	5	6	7	8	9	10	11
3,6	7,2	8,8	10,4	11,2	11,8	12,8	16
3	54	4	2,5	2	2	2	24
< 25	< 25	50	50	75	100	100	175
70,6	50,1	63,2	72,1	75,0	72,8	67,9	45,2
19,1	10,5	11,8	15,3	17,3	19,6	19,3	14,1
48,7	789	50,2	31,0	25,3	30,8	35,5	406
2,85	1,18	1,98	2,38	2,61	2,75	2,00	1,50
7,28	88,4	8,45	4,73	3,81	4,32	3,72	43,5
0,610	0,100	0,222	0,695	0,800	0,595	0,422	0,102
1,55	7,55	0,945	1,41	1,17	0,935	0,787	3,95
0,164	0,116	0,134	0,272	0,200	0,158	0,118	0,072
0,417	8,69	0,570	0,552	0,292	0,248	0,219	2,08
0,269	0,055	0,390	0,455	0,235	0,240	0,165	?
0,69	4,15	1,66	0,92	0,34	0,38	0,29	?
0,089	0,042	0,280	0,305	0,150	0,100	0,052	< 0,01
0,230	3,17	1,19	0,620	0,219	0,157	0,097	< 0,29
nicht bestimmt							
8,0	3,5	5,9	7,5	7,0	7,0	5,2	1,5
2,1	26,5	2,5	1,5	1,1	1,1	0,9	4,3
2,8	2,0	2,1	2,7	2,8	2,1	1,5	0,9
7,2	151	8,9	5,5	4,1	3,3	2,7	27
0,470	0,680	0,335	0,455	0,435	0,440	0,418	0,522
0,120	5,13	0,143	0,095	0,064	0,069	0,078	1,52
1,68	3,40	1,59	1,68	1,56	2,09	2,79	5,62
0,066	0	0,136	0,053	0,147	0,174	0,041	0
0,168	0	0,576	0,105	0,215	0,273	0,076	0
0,291	0,040	0,178	0,378	0,345	0,267	0,104	0,015
0,740	0,302	0,760	0,750	0,505	0,420	0,193	0,435
2,45	0,08	1,94	2,95	2,18	2,14	1,31	0,01
0,062	0,061	0,083	0,060	0,032	0,034	0,024	0,003
0,42	< 0,01	1,93	0,23	0,39	0,88	0,01	< 0,01
0,09	< 0,01	0,14	0,01	0,01	0,03	0,01	< 0,01
0,07	< 0,01	0,12	0,05	0,31	0,09	0	0
0,10	< 0,01	0,08	0,01	0,23	0,36	0,22	< 0,01
0,04	< 0,01	0,07	0,06	0,09	0,19	0,05	< 0,01
0,060	0	0,054	0,058	0,029	0,029	0,024	0

Fortsetzung Tabelle 4

Zuger-
Probestelle Walchwil (Seemitte,

Probennummer:	12	13	14
Probentiefe in Zentimeter, Mittel	18,5	21,2	22
Mutmasslich verbliebene jährliche Sedimenthöhe in Millimeter	1,5	14	1,5
Druckfestigkeit bei 1 cm ² o-Hauptspant in Dyn·981	100	175	150
Wassergehalt in Prozent	52,2	43,5	56,3
In HCl gelöste Bestandteile:			
Kalzium, berechnet als Ca ⁺⁺ in Prozent	15,2	14,8	17,3
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	31,5	340	32,8
Eisen (Fe ⁺⁺ + Fe ⁺⁺⁺) in Prozent	1,60	1,52	2,14
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	3,31	34,9	4,07
Gesamtposphor, berechnet als PO ₄ ^{'''} in Prozent	0,096	0,095	0,118
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,198	2,18	0,224
Gesamtstickstoff, ohne NO ₂ ' und NO ₃ ', berechnet als N in Prozent	0,090	0,072	0,085
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,186	1,65	0,161
Gesamtschwefel, berechnet als S in Prozent	0,10	?	0,08
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,21	?	0,152
Sulfidschwefel, berechnet als S'' in Prozent	0,02	< 0,01	0,015
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,04	< 0,23	0,03
Chemische Sauerstoffzehrung in mg O ₂ /g Trockensub- stanz (C.S.Z.)			
Biochemische Sauerstoffzehrung in mg O ₂ /g Trocken- substanz (B.S.Z. ₅ -C.S.Z.)	3,5	1,4	1,5
Spezifische biochemische O ₂ -Zehrung pro Jahressedi- ment in Milligramm	0,7	3,2	0,3
Organischer Kohlenstoff, berechnet als C in Prozent	1,1	0,8	0,9
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	2,3	1,8	1,7
Humussäurewert ϵ /g Trockensubstanz	0,125	0,442	0,165
Spezifische Jahresbelastung ϵ'	0,025	1,02	0,031
Humifizierungsgrad $\epsilon \cdot 100/C_{mg}$ pro g	1,10	5,52	1,83
Geformte Diatomeenkieselsäure, berechnet als SiO ₂ in Prozent	0,001	0	0,009
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,002	0	0,017
Freie Kieselsäure, berechnet als SiO ₂ in Prozent	0,065	0,012	0,095
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,134	0,280	0,179
Xanthophylle, berechnet als C ₄₀ H ₅₆ O ₂ in Prozent·10 ⁻²	0,26	0,02	0,36
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,005	0,005	0,007
Spezifische Jahresbelastung an Diatomeeneinzelzellen mal 10 ⁶			
<i>Tabellaria fenestrata</i>	0	0	0
<i>Fragilaria crotonensis</i>	0	0	0
<i>Asterionella formosa</i> + <i>Synedra</i> arten	0	0	0
<i>Cyclotella</i> (kleine Arten), <i>Stephanodiscus</i> arten	0,01	< 0,01	0,05
<i>Cyclotella</i> Ktzg. Thw.	0,01	< 0,01	0,01
Phytoplanktonentwicklung ohne Diatomeen, berech- net als spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,005	0	0,007

see

197 m tief, 8. Juni 1954)

15	16	17	18	19	20	21	22	23
25,5	30,5	33	43,5	52,5	68,5	70,5	77	86,5
1,2	5	1,5	1,2	1,2	12	1,0	12	1,0
150	200	175	175	175	250	250	250	250
50,8	45,0	50,2	42,5	41,7	38,5	51,5	54,8	48,9
18,5	14,2	16,1	15,8	15,5	13,9	16,5	16,0	14,0
31,6	113	35,1	31,6	31,5	296	23,1	251	20,7
1,46	1,48	0,93	1,49	1,52	1,53	1,50	1,75	1,51
2,49	11,7	2,03	2,98	3,09	32,6	2,10	27,5	2,23
0,080	0,094	0,085	0,090	0,093	0,104	0,105	0,098	0,095
0,137	0,745	0,185	0,180	0,189	2,22	0,147	0,154	0,141
0,070	0,065	0,043	0,055	0,062	0,068	0,078	0,062	0,090
0,087	0,518	0,094	0,110	0,126	1,45	0,272	0,973	0,133
0,07	?	0,02	0,04	0,02	0,03	0,05	0,02	0,02
0,12	?	0,04	0,08	0,04	0,63	0,07	0,31	0,03
0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
0,02	< 0,08	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,23	< 0,01	< 0,12	< 0,01
nicht bestimmt								
3,5	1,2	1,0	0,7	0,5	0,8	0,9	0,8	0,8
0,6	0,9	0,2	0,2	0,1	1,7	0,2	1,3	0,1
0,8	0,8	0,5	0,8	0,9	0,7	0,8	0,8	0,9
1,4	6,4	1,1	1,6	1,8	14,9	1,1	12,5	1,3
0,225	0,350	0,125	0,124	0,175	0,295	0,350	0,400	0,118
0,039	0,279	0,027	0,025	0,035	0,628	0,049	0,628	0,015
2,81	4,37	2,50	1,55	1,94	4,23	4,37	5,00	1,31
0,008	0	0,001	0,010	0,015	0	0,001	0	0,001
0,014	0	0,002	0,021	0,031	0	0,001	0	0,001
0,064	0,012	0,031	0,042	0,056	0,015	0,063	0,021	0,064
0,109	0,09	0,067	0,084	0,114	0,319	0,088	0,330	0,095
0,21	0,01	0,06	0,06	0,07	< 0,01	0,25	0,01	0,20
0,004	0,07	0,001	0,12	0,001	< 0,07	0,004	0,002	0,003
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,04	< 0,01	0,01	0,06	0,07	< 0,01	0,02	< 0,01	0,03
0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	0,02	< 0,01	0,01	< 0,01	0,01
0,004	0	0,001	0,001	0,001	0	0,003	0	0,001

Zürich-

Tabelle 5

Probestelle Meilen (Höbe Meilen,

Probennummer:	1	2 1953	3 1952	4 1951	5 1950
Probentiefe in Zentimeter	0-0,4	0,4-1,0	1,0-1,5	1,5-2,0	2,0-2,5
Mutmasslich verbliebene jährliche Sedimenthöhe in Millimeter	4	6	5	5	5
Druckfestigkeit bei 1 cm ² o-Hauptspant in Dyn·981	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
Wassergehalt in Prozent	82,9	84,3	82,7	82,4	80,2
Aktuelle Azidität in pH _{e1} in Suspension	7,4	7,5	7,8	7,8	7,8
In HCl gelöste Bestandteile:					
Kalzium, berechnet als Ca ⁺⁺ in Prozent	17,9	25,8	25,9	24,3	28,1
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	35,5	70,5	64,8	62,5	72,0
Eisen (Fe ⁺⁺ + Fe ⁺⁺⁺) in Prozent	0,36	0,53	0,48	0,38	0,39
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,72	1,45	1,20	0,97	1,12
Gesamtphosphor, berechnet als PO ₄ ^{'''} in Prozent	0,102	0,112	0,138	0,096	0,099
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,202	0,305	0,345	0,246	0,285
Gesamtstickstoff, berechnet als N in Prozent	0,468	0,550	0,416	0,402	0,434
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,926	1,502	1,040	1,030	1,250
Gesamtschwefel, berechnet als S in Prozent	0,98	0,92	0,96	0,89	0,88
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	1,94	2,51	2,40	2,28	2,53
Sulfidschwefel, berechnet als S ^{''} in Prozent	0,503	0,513	0,477	0,443	0,428
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,995	1,400	1,190	1,135	1,230
Organisch gebundener Kohlenstoff, berechnet als C in Prozent	9,4	9,9	8,5	9,1	8,1
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	18,6	27,1	21,2	23,3	23,3
Humussäurewert ε/g Trockensubstanz	0,81	1,11	0,69	0,75	0,59
Spezifische Jahresbelastung ε'	0,16	0,31	0,17	0,19	0,17
Humifizierungsgrad ε·100/C _{mg} pro g	0,86	1,12	0,81	0,83	0,72
Geformte Diatomeenkieselsäure, berechnet als SiO ₂ in Prozent	0,219	0,516	0,303	0,329	0,296
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,434	1,46	0,761	0,842	0,853
Freie Kieselsäure, berechnet als SiO ₂ in Prozent	0,131	0,316	0,278	0,227	0,212
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,260	0,862	0,695	0,580	0,612
Xanthophylle, berechnet als C ₄₀ H ₅₆ O ₂ in Prozent·10 ⁻²	6,75	8,60	11,05	10,80	8,03
Spezifische Jahresbelastung in Milligramm	0,134	0,238	0,276	0,277	0,232
Diatomeeneinzelzellen, berechnet als spezifische Jahresbelastung:					
<i>Tabellaria fenestrata</i> ·10 ⁵	9,25	13,82	14,95	16,60	12,00
<i>Fragilaria crotonensis</i> ·10 ⁵	9,65	24,00	0,79	0,56	0,98
<i>Asterionella formosa</i> , <i>Synedra</i> und <i>Diatoma elongatum</i> mal 10 ⁵	0,39	2,85	1,22	1,84	1,82
<i>Melosira</i> -, <i>Cyclotella</i> - und <i>Stephanodiscus</i> -Arten·10 ⁵	0,98	16,41	6,45	10,90	9,35
Phytoplanktonentwicklung ohne Diatomeen, berechnet nach spezifischer Jahresbelastung an Xanthophyll	0,128	0,220	0,266	0,268	0,220

see

Seemitte, 120 m tief, 12. Mai 1954)

6 1945	7 1940	8 1935	9 1930	10 1925	11 1920	12	13	14	15	16
4,7-5,0	6,3-6,6	7,8-8,2	9,5-9,9	10,9-11,3	12,9-13,2	19,5-19,8	21,5-22,0	27,0-28,0	35,0-36,0	49,0-50,0
3	3	4	4	4	3,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	25	100	150	150	150	175
74,3	78,8	79,2	78,3	74,0	71,7	59,3	57,3	55,8	56,0	47,5
7,8	7,9	7,8	7,8	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9	7,8	7,8
29,1	25,9	19,4	28,1	20,5	21,2	18,4	14,0	16,0	12,5	14,0
65,1	47,7	46,7	67,8	62,2	61,2	53,5	43,2	51,5	40,0	53,2
0,68	0,66	0,80	0,58	0,26	0,49	0,44	1,57	1,05	1,51	1,14
1,52	1,21	1,93	1,46	0,79	1,41	1,28	4,83	3,35	4,82	4,33
0,089	0,092	0,088	0,082	0,071	0,171	0,141	0,120	0,120	0,133	0,102
0,200	0,114	0,212	0,206	0,214	0,493	0,408	0,369	0,382	0,425	0,388
0,376	0,776	0,670	0,368	0,320	0,340	0,134	0,086	0,122	0,102	0,082
0,844	1,430	1,610	0,926	0,966	0,978	0,390	0,260	0,390	0,326	0,310
0,89	0,98	0,75	0,90	0,66	0,31	0,19	0,13	0,14	0,12	0,11
1,99	1,81	1,81	2,27	1,99	0,89	0,55	0,40	0,44	0,38	0,42
0,307	0,433	0,502	0,542	0,472	0,131	0,050	0,042	0,062	0,033	0,030
0,687	0,798	1,210	1,365	1,430	0,377	0,145	0,129	0,197	0,105	0,114
7,3	8,8	5,6	4,7	4,3	2,4	1,5	1,6	1,6	1,8	1,4
16,4	16,2	13,5	11,8	13,0	6,9	4,4	4,9	5,1	5,7	5,3
0,45	0,59	0,62	0,69	0,42	0,58	0,38	0,35	0,22	0,43	0,14
0,10	0,11	0,15	0,17	0,13	0,17	0,11	0,10	0,07	0,14	0,05
0,62	0,67	1,10	1,47	0,97	2,41	2,53	2,15	1,36	2,36	1,03
0,533	0,898	0,582	0,660	0,745	0,418	0,050	0,040	0,030	0,025	0,035
1,19	1,65	1,41	1,66	2,25	1,21	0,145	0,100	0,092	0,079	0,133
0,218	0,242	0,198	0,195	0,124	0,157	0,047	0,051	0,058	0,053	0,032
0,488	0,445	0,478	0,492	0,374	0,452	0,136	0,154	0,185	0,169	0,121
4,73	6,97	5,40	5,00	2,43	2,02	0,195	0,082	0,087	0,103	0,102
0,106	0,128	0,130	0,126	0,074	0,058	0,006	0,003	0,003	0,003	0,003
19,80	20,72	16,80	22,7	41,1	20,0	0,28	0,08	0,08	0,01	0
13,00	15,31	16,80	17,9	26,3	18,45	0	0	0	0	0
4,91	5,75	11,62	10,18	23,2	1,85	0	0	0	0	0
13,28	22,35	21,33	21,1	31,6	12,65	0,14	0,14	0,16	0,12	0,33
0,090	0,107	0,112	0,104	0,044	0,042	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001

Tabelle 6

Zürichsee

Probestelle Oberrieden (Seemitte, 140 m tief, 1. August 1952)

Probennummern:		1
1	Druckfestigkeit bei 1 cm ² o-Hauptspant in Dyn·981	< 25
2	Wassergehalt in Prozent	75,3
3	Aktuelle Azidität, pH _{el} in Suspension	7,8
In HCl gelöste Bestandteile:		
4	Kalzium, berechnet als Ca ⁺⁺ in Prozent	27,3
5	Magnesium, berechnet als Mg ⁺⁺ in Prozent	0,05
6	Eisen, berechnet als (Fe ⁺⁺ + Fe ⁺⁺⁺) in Prozent	0,67
7	Aluminium, berechnet als Al ⁺⁺⁺ in Prozent	0,08
Durch Sodaaufschluss bestimmt:		
8	Gesamt-mangan, berechnet als (Mn ⁺⁺ + Mn ⁺⁺⁺) in Prozent	0,06
9	Gesamt-titan, berechnet als Ti ⁺⁺⁺ in Prozent	0,10
10	Gesamt-phosphor, berechnet als PO ₄ ^{'''} in Prozent	0,180
Durch Ionenaustausch ermittelt:		
11	Kalium, berechnet als K ⁺ in Prozent	0,018
12	Natrium, berechnet als Na ⁺ in Prozent	0,0008
13	Freies und adsorbiertes Ammonium, berechnet als NH ₄ ⁺ in Prozent	0,014
14	Gesamtstickstoff, berechnet als N in Prozent	0,367
15	Sulfidschwefel, berechnet als S ^{''} in Prozent	0,357
16	Gesamtschwefel, berechnet als S in Prozent	0,59
17	Chemische Sauerstoffzehrung in mg O ₂ /g Trockensubstanz	13,8
18	Biochemische Sauerstoffzehrung in mg O ₂ /g Trockensubstanz	13,2
19	Organischer Kohlenstoff, berechnet als C in Prozent	9,8
20	Oxydierbarkeit cm ³ n/10 KMnO ₄ /g Trockensubstanz	39
21	Humussäurewert g/g Trockensubstanz	0,31
22	Humifizierungsgrad g·100/C _{mg} pro g	0,32
23	Freie Kieselsäure, berechnet als SiO ₂ in Prozent	0,352
24	Xanthophylle, berechnet als C ₄₀ H ₅₆ O ₂ in Prozent·10 ⁻²	10,30
Schlamm-analyse:		
25	Grobsand 2-0,2 mm Ø in Prozent	0
26	Feinsand 0,2-0,02 mm Ø in Prozent	0
27	Schluff 0,02-0,002 mm Ø in Prozent	31
28	Ton < 0,002 mm Ø in Prozent	69

Fortsetzung Tabelle 6

Nr.: 2		3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	<25	<25	<25	25	25	25	50	70	120	150
2	78,2	66,5	76,3	58,6	57,2	51,8	49,7	58,1	54,8	56,0
3	7,7	7,7	7,8	7,9	7,8	7,8	7,7	7,7	7,7	7,6
4	25,9	20,3	20,0	19,9	20,0	16,6	11,5	16,5	12,5	13,5
5	0,05	0,55	1,09	1,71	1,22	1,56	3,0	1,39	1,83	1,76
6	1,10	1,14	1,24	1,20	1,07	0,72	0,78	1,67	1,52	1,68
7	0,12	0,09	0,11	0,08	0,07	0,05	0,06	0,06	0,08	0,08
8	0,07	0,06	0,10	0,06	0,06	0,03	0,05	0,07	0,08	0,102
9	0,12	0,19	0,20	0,15	0,13	0,12	0,11	0,20	0,24	0,17
10	0,220	0,100	0,175	0,148	0,115	0,091	0,175	0,185	0,185	0,165
11	0,0174	0,014	0,019	0,009	0,009	0,008	0,007	0,011	0,011	0,013
12	0,0004	0,0009	0,0018	0,0007	0,0004	0,0005	0,0004	0,0004	0,0005	0,0008
13	0,024	0,017	0,031	0,020	0,025	0,020	0,020	0,029	0,034	0,023
14	0,323	0,246	0,300	0,228	0,152	0,096	0,120	0,146	0,167	0,165
15	0,551	0,173	0,468	0,091	0,086	0	0,025	0,086	0,085	0,081
16	0,94	0,43	0,78	0,32	0,21	0,19	0,15	0,25	0,36	0,37
17	11,1	3,0	9,3	3,4	1,7	0,9	0,8	2,9	4,4	4,5
18	23,4	14,8	15,5	3,3	6,9	4,8	6,2	10,2	6,5	8,0
19	8,5	2,6	8,7	2,1	1,9	1,7	1,2	1,4	1,5	1,4
20	46	40	52	18	25	21	25	24	21	17
21	0,72	0,47	1,17	0,423	0,332	0,498	0,385	0,452	0,512	0,528
22	0,85	1,81	1,35	2,02	1,75	2,93	3,21	3,22	3,42	3,78
23	0,381	0,071	0,29	0,097	0,063	0,045	0,015	0,063	0,058	0,062
24	11,25	0,185	4,55	0,08	0,04	0,03	<0,01	0,02	0,02	0,03
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0
27	45	57	30	28	18	22	59	34	11	13
28	55	43	70	72	82	78	36	66	89	87

Fortsetzung Tabelle 6

Nr.: 12		13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	175	250	380	420	430	420	450	450	500	550
2	62,1	41,7	70,0	70,2	71,5	70,4	38,5	26,0	55,2	51,2
3	7,8	7,7	8,1	7,8	7,5	7,7	8,2	8,1	8,1	8,1
4	15,7	18,8	23,8	18,2	20,0	19,7	21,1	17,4	20,1	20,8
5	1,05	2,45	0,4	2,1	2,7	1,31	0,2	1,73	1,27	1,0
6	1,98	0,90	0,99	0,49	1,08	1,14	0,97	0,96	0,96	0,91
7	0,09	0,07	0,07	0,06	0,04	0,08	0,08	0,08	0,08	0,05
8	0,15	0,11	0,08	0,06	0,05	0,11	0,07	0,15	0,12	0,07
9	0,13	0,11	0,09	0,11	0,08	0,09	0,20	0,21	0,14	0,07
10	0,240	0,147	0,069	0,110	0,125	0,079	0,08	0,106	0,100	0,130
11	0,012	0,006	0,009	0,007	0,005	0,008	0,018	0,011	0,009	0,006
12	0,0011	0,0002	0,0005	0,0004	0,0002	0,0005	0,0011	0,0005	0,0004	0,0005
13	0,017	0,017	0	0	0	0,022	0	0,031	0,026	0
14	0,300	0,096	0,112	0,086	0,047	0,227	0,110	0,135	0,185	0,048
15	0,104	0	0	0	0	0,099	0	0,025	0,045	0
16	0,55	0,17	0	0	0	0,19	0	0,12	0,13	0
17	2,6	1,7	0	0	0	2,1	0	0,7	1,1	0
18	4,0	4,2	0	0	0	8,5	0	3,5	4,9	0
19	2,8	0,8	1,8	1,6	1,3	2,2	2,6	2	2,1	1,3
20	37	20				29		13	23	
21	0,580	0,392				0,390		0,775	0,680	
22	2,06	4,87				1,76		3,87	3,24	
23	0,080	0,028	0,025	0,009	0,007	0,079	0,008	0,083	0,070	0,032
24	0,04	<0,01				0,05		0,07	0,08	
25	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0
26	0	0	8	20	55	0	5	0	0	0
27	11	35	79	68	15	28	62	49	52	31
28	89	65	13	12	10	72	33	51	48	69

Fortsetzung Tabelle 6

Nr.:	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
1	600	620	450	580	550	500	500	500	500	600
2	48,5	45,5	52,2	52,6	58,6	55,7	42,6	54,8	49,6	12,0
3	8,0	8,1	8,2	8,2	7,8	8,1	8,3	8,3	8,3	8,7
4	23,6	25,4	21,9	19,7	21,6	21,4	21,4	25,4	24,9	25,3
5	1,05	0,95	1,42	1,55	1,96	1,57	0,68	1,24	1,10	1,10
6	0,88	0,74	0,74	0,97	1,23	1,15	1,10	10,5	0,89	0,87
7	0,06	0,14	0,08	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,5	0,04
8	0,07	0,09	0,14	0,10	0,13	0,12	0,10	0,14	0,09	0,04
9	0,11	0,12	0,16	0,15	0,18	0,18	0,17	0,19	0,19	0,16
10	0,220	0,130	0,080	0,105	0,126	0,084	0,083	0,145	0,100	0,110
11	0,006	0,009	0,004	0,010	0,007	0,009	0,009	0,014	0,006	0,005
12	0,0004	0,0004	0,0003	0,0006	0,0006	0,0006	0,0005	0,0006	0,0006	0,0005
13	0	0	0,027	0,037	0,021	0,043	0,029	0,026	0,017	0,035
14	0,042	0,042	0,193	0,148	0,253	0,212	0,187	0,222	0,146	0,097
15	0	0	0,051	0	0,113	0,080	0,060	0,095	0,03	0,016
16	0	0	0,14	0,05	0,21	0,15	0,17	0,19	0,08	0,13
17	0	0	1,0	0,5	2,8	1,9	1,5	1,7	0,8	0,6
18	0	0	8,5	6,8	8,5	5,1	5,0	5,7	3,5	1,6
19	1,3	1,4	2,0	1,4	2,8	2,1	2,0	1,9	1,6	1,4
20			26	26	37	28	23	36	28	15
21			0,575	0,530	0,685	0,625	0,610	0,540	0,460	0,435
22			2,88	3,79	2,45	2,97	3,05	2,85	2,88	3,11
23	0,020	0,015	0,068	0,062	0,064	0,063	0,062	0,038	0,049	0,045
24			0,10	0,08	0,08	0,07	0,06	0,07	0,18	0,18
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
27	33	46	24	32	30	25	22	18	20	15
28	67	54	76	68	70	75	78	82	80	85

Fortsetzung Tabelle 6

Nr.:	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
1	600	550	600	550	550	550	550	600	600	600
2	12,0	44,8	32,0	50,2	48,2	47,0	47,8	45,5	40,5	40,3
3	8,3	8,5	8,5	8,5						
4	24,7	30,0	28,7	29,0	15,9	16,5	18,0	18,9	18,9	18,5
5	0,80	1,01	0,70	0,93	0,69	0,85	1,20	1,50	2,98	0,9
6	0,98	0,55	0,56	0,69	1,39	1,25	1,20	1,14	0,92	0,89
7	0,08	0,07	0,07	0,06	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,04
8	0,07	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05
9	0,33	0,11	0,07	0,11	0,13	0,13	0,12	0,13	0,14	0,17
10	0,153	0,118	0,085	0,080	0,144	0,115	0,092	0,110	0,122	0,143
11	0,008	0,006	0,007	0,005	0,011	0,008	0,006	0,009	0,005	0,004
12	0,0007	0,0007	0,0005	0,0006	0,0007	0,0007	0,0006	0,0005	0,0006	0,0005
13		0,013		0,028						
14	0,040	0,156	0,038	0,130	0,030	0,030	0,026	0,026	0,028	0,045
15	0	0,024	0	0	0	0	0	0	0	0
16		0,017		0,14						
17		0,8		0,8						
18		2,6		2,2						
19	1,1	1,5	1,1	1,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,9
20		31		33						
21		0,210		0,319						
22		1,40		1,98						
23	0,015	0,038	0,011	0,031	0,026	0,015	0,014	0,015	0,014	0,012
24	0,01	0,17		0,12	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26	0	0	5	0				0	0	10
27	55	5	65	13	20	25	40	42	45	55
28	45	95	25	87	80	75	60	58	55	35

Fortsetzung Tabelle 6

Nr.:	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
1	650	550	650	700	750	680				700
2	38,2	55,2	45,0	40,2	39,2	35,4				34,7
3		8,0				7,7				7,9
4	22,5	9,25	8,3	12,0	13,2	10,3	12,2	13,5	14,0	18,2
5	0,6	1,95	1,52	1,20	0,36	0,61	1,22	1,45	1,76	1,82
6	0,93	1,39	1,91	1,70	1,48	1,51	1,30	1,20	1,14	1,29
7	0,04	0,05	0,02	0,03	0,05	0,05	0,025	0,03	0,04	0,04
8	0,05	0,23	0,07	0,08	0,08	0,05	0,05	0,07	0,07	0,04
9	0,19	0,29	0,26	0,25	0,24	0,24	0,16	0,17	0,13	0,31
10	0,156	0,160	0,100	0,142	0,105	0,072	0,070	0,060	0,130	0,100
11	0,006	0,005	0,009	0,010	0,011	0,008	0,0064	0,0085	0,0096	0,0049
12	0,0006	0,0007	0,0006	0,0007	0,0006	0,0005	0,0004	0,00075	0,0009	0,00052
13		0,021				0,030				0,015
14	0,063	0,286	0,045	0,040	0,037	0,036	0,022	0,022	0,025	0,084
15	0	0,081	0,105	0	0	0	0	0	0	0
16		0,19				0,05				0,08
17		1,8				0,2				0,0
18		2,4				2,7				2,8
19	1,3	2,2	0,8	0,8	0,8	1,0	0,9	0,9	1,0	0,9
20		15				16				18
21		0,220				0,200				0,198
22		1,00				2,00				2,20
23	0,010	0,016	0,015	0,015	0,015	0,014	0,012	0,012	0,015	0,032
24	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01
25	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0
26	23	0	0	0		0	15	25	44	30
27	72	45	49	55	60	48	22	25	12	5
28	5	55	51	45	50	52	63	50	34	65

Fortsetzung Tabelle 6

Nr.:	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
1				700	750	800				
2				55,6	42,1	30,4				
3				8,0	8,2	8,0				
4	6,4	7,5	8,9	3,77	6,55	9,65	11,4	11,6	11,2	10,5
5	1,40	1,60	1,80	6,40	2,32	1,93	1,80	2,2	2,9	1,6
6	1,74	1,50	1,14	2,21	2,05	1,95	1,62	1,31	1,40	1,72
7	0,02	0,02	0,015	0,03	0,03	0,03	0,015	0,02	0,02	0,04
8	0,05	0,04	0,04	0,02	0,05	0,09	0,07	0,08	0,07	0,07
9	0,14	0,21	0,25	0,36	0,27	0,25	0,18	0,17	0,16	0,21
10	0,100	0,100	0,090	0,165	0,100	0,083	0,069	0,105	0,217	0,156
11	0,0092	0,0090	0,0098	0,0184	0,0100	0,0053	0,0108	0,0098	0,013	0,012
12	0,00070	0,00070	0,00089	0,0011	0,0007	0,00049	0,0008	0,0008	0,001	0,001
13				0,037	0,019	0,024				
14	0,050	0,047	0,050	0,281	0,166	0,110	0,027	0,020	0,022	0,400
15	0	0	0	0,055	0	0,17	0	0	0	0
16				0,12	0,05	0,24				
17				0,4	0,0	1,9				
18				4,5	3,1	4,9				
19	1,4	1,7	1,9	1,6	1,2	1,7	0,4	0,4	0,5	0,6
20				28	13	14				
21				0,180	0,140	0,135				
22				1,12	1,16	0,79				
23	0,040	0,035	0,020	0,043	0,023	0,018	0,015	0,010	0,011	0,012
24	0,06	0,04	0,01	0,04	0,02	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26	0	0	33	0	5	0	0	0	0	0
27	38	40	12	10	10	18	15	20	30	30
28	62	60	55	90	85	82	85	80	70	70

Fortsetzung Tabelle 6

Nr.:	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
1			750				800	900		
2			35,6				47,1	33,7		
3			8,0				8,1	7,9		
4	10,1	4,2	8,35	9,55	10,2	17,2	3,1	9,2	11,9	12,0
5	1,4	1,8	1,63	1,70	1,60	0,1	1,85	2,01	1,7	1,6
6	1,89	1,94	1,97	1,88	1,85	1,87	2,40	2,65	1,56	1,65
7	0,04	0,07	0,04	0,043	0,060	0,056	0,05	0,03	0,03	0,03
8	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07	0,08	0,06	0,05	0,05
9	0,33	0,55	0,28	0,17	0,17	0,18	0,32	0,36	0,32	0,32
10	0,139	0,135	0,070	0,070	0,070	0,178	0,080	0,143	0,089	0,089
11	0,012	0,011	0,011	0,0080	0,0086	0,0095	0,0211	0,0084	0,0092	0,0098
12	0,0007	0,0009	0,00035	0,00032	0,00057	0,0006	0,0009	0,00054	0,00072	0,0008
13			0,027				0,022	0,030		
14	0,041	0,074	0,096	0,038	0,040	0,076	0,212	0,095	0,028	0,015
15	0	0,073	0,09	0	0	0	0	0,202	0	0
16			0,15				0,07	0,29		
17			0,2				0,0	2,9		
18			2,5				2,8	2,9		
19	0,7	1,9	1,6	0,6	0,6	1,5	1,0	0,9	0,5	0,5
20			14				18	13		
21			0,131				0,124	0,150		
22			0,82				1,24	2,50		
23	0,013	0,027	0,017	0,012	0,013	0,012	0,020	0,018	0,017	0,017
24	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
25	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26	10	0	2	0	0	0	0	0	0	0
27	35	35	14	28	30	32	19	5	12	12
28	50	65	86	72	70	68	81	95	88	88

Fortsetzung Tabelle 6

Nr.:	72	73	74	75	75	77	78	79	80	81
1					900				900	900
2					39,5				41,2	12,8
3					7,7				7,8	8,1
4	12,0	12,3	12,0	10,0	10,7	12,9	12,7	12,5	3,65	11,4
5	1,5	1,5	1,4	1,5	1,69	1,3	1,8	2,2	1,46	2,58
6	1,60	1,77	1,70	1,70	1,69	1,74	1,58	1,58	2,20	1,70
7	0,03	0,04	0,04	0,08	0,035	0,028	0,035	0,095	0,03	0,03
8	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,059	0,06	0,06	0,045	0,045
9	0,34	0,21	0,18	0,16	0,35	0,21	0,30	0,35	0,21	0,24
10	0,095	0,129	0,131	0,130	0,144	0,135	0,210	0,112	0,082	0,086
11	0,010	0,012	0,012	0,013	0,0042	0,012	0,013	0,014	0,0079	0,0039
12	0,0008	0,0008	0,0008	0,0009	0,00044	0,0010	0,0010	0,0011	0,00079	0,00042
13					0,030				0,027	0,033
14	0,012	0,012	0,011	0,012	0,023	0,030	0,035	0,030	0,072	0,067
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16					0,03				0,05	0,07
17					0,2				0,0	0,0
18					1,8				0,9	1,9
19	0,5	0,5	0,5	0,7	0,6	0,7	0,8	0,7	0,7	0,6
20					10				10	13
21					0,085				0,135	0,140
22					1,42				1,50	2,32
23	0,014	0,013	0,012	0,012	0,012	0,012	0,011	0,012	0,011	0,012
24	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26	0	0	0	0	0	0	1	5	0	15
27	14	15	14	15	15	65	75	85	14	20
28	86	85	86	85	85	33	24	10	86	65

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Amerikanische Einheitsverfahren zur Untersuchung von Wasser und Abwasser* (München 1951).
- [2] ANDREASEN, Kolloidchem. Beih. 27, 405 (1928).
- [3] ANDREWS, L. W., Amer. chem. J. 11, 567 (1889).
- [4] APSTEIN, C., *Das Süßwasserplankton* (1896).
- [5] ARMAND, M., und BERTHOUX, J., Analyt. chim. acta 5, 380 (1951).
- [6] AUERBACH, M., MAERKER, W., und SCHMALZ, J., Arch. Hydrobiol. Suppl. 3 (1924).
- [7] BACHMANN, H., Biol. Zbl. 7 (1897).
- [8] BACHMANN, H., Biol. Zbl. 11 (1901).
- [9] BACHMANN, H., Verh. naturf. Ges. Basel 35, 1 (1923).
- [10] BACHMANN, H., Schweiz. Z. Hydrol. 4, 3/4 (1928).
- [11] BACHMANN, H., Schweiz. Z. Hydrol. 5, 3/4 (1931).
- [12] BALDI, E., Schweiz. Z. Hydrol. 11, 3/4 (1949).
- [13] BALLY, W., Dissertation (Universität Zürich 1907).
- [14] BAUDISCH, O., und EULER, H. v., Ark. Kemi. Min. Geol. [A] 11, 21 (1934).
- [15] BAUER, L., Naturwissenschaften 39 (1952).
- [16] BENADE, W., Mitt. preuss. geol. Landesanstalt 19 (1933).
- [17] BENADE, W., Mitt. preuss. geol. Landesanstalt 57, 1 (1936).
- [18] BERDEL, Sprechsaal 1903, 36/37.
- [19] BÖMER, A., und GRAU, R., *Handbuch der Lebensmittelchemie*, Bd. 2, 2. Teil (Springer-Verlag, Berlin 1935).
- [20] BROABDENT, F. E., Advanc. Agron. 5, 153–183 (1953).
- [21] BRÖNSTED, J. N., und WESENBERG-LUND, C., Int. Rev. Hydrobiol. 1912.
- [22] BRUTSCHY, A., Arch. Hydrobiol. 8 (1912).
- [23] BURCKHARDT, G., Schweiz. Z. Hydrobiol. 9, 3/4 (1943).
- [24] BURCKHARDT, G., Rev. suisse Zool. 7 (1899).
- [25] BUTLIN, K. R., und POSTGATE, J. R., Sympos. Metab. Microb. (Rom 1953).
- [26] CANDOLLE, A. P. de, Mém. Soc. Phys. Genève 1825.
- [27] CORRENS, C. W., zitiert in [74].
- [28] DALEN, E. van, und VRIES, G. de, Analyt. chim. acta 5, 238 (1951).
- [29] DEECKE, W., Ber. naturf. Ges. Freiburg i. Br. 30 (1930).
- [30] DEEVEY E. S., Amer. J. Sci. 240 (1942), 249 (1951).
- [31] DEEVEY, E. S., Symposium (Pallanza 1954).
- [32] EGGERT, J., *Lehrbuch der physikalischen Chemie* (Leipzig 1944).
- [33] EINSELE, W., Z. Fischerei. 29, 3 (1941).
- [34] EINSELE, W., Int. Verh. Limnol. 5, 3 (1937).
- [35] EINSELE, W., und GRIM, J., Z. Bot. 32, 12 (1938).
- [36] ELSTER, H. J., und GESSNER, F., *Die chemische und biologische Sommerschichtung im Bodensee* (Adler, Greifswald 1935).
- [37] EMERY, K. O., und DIETZ, R. S., Bull. geol. Soc. Amer. 57, 935–949 (1946).
- [38] ENGEL, H., Z. anal. Chem. 85, 242 (1931).
- [39] FIRBAS, F., *Waldgeschichte Mitteleuropas* (Gustav Fischer, Jena 1949).
- [40] FIELD, E., und OLDACH, C. S., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 668–669 (1946).

- [41] FISCHER, R., und RHINEHAMMER, T. BEN, *Analyt. Chem.* 25, 10, 1544 (1953).
- [42] FISCHER, E., *Ber. dtsh. chem. Ges.* 16, 2234 (1886).
- [43] FISKE, C. H., und SUBBAROW, J., *J. biol. Chem.* 66, 375-400 (1928).
- [44] FLINT, R. F., und DEEVEY, E. S., *Amer. J. Sci.* 249, 257-300 (1951).
- [45] FOREL, F. A., *Le Léman* (Lausanne 1892-1904).
- [46] FOX, D. L., UPDEGRAFF, D. M., und NOVELLI, G. D., *Arch. Biochem.* 5, 1 (1944).
- [47] FREI, E., *Ber. schweiz. bot. Ges.* 54 (1944).
- [48] FREI, E., und SCHÜTZ, E., *Landw. Jb. Schweiz* 67 (1953).
- [49] FREY, D. G., *Längsee: A History of Meromixis*, Symposium (Pallanza 1954).
- [50] FRÜH, J., und SCHRÖTER, C., *Die Moore der Schweiz* (Bern 1904).
- [51] FURRER, E., *Vjschr. naturf. Ges. Zürich* 72 (1927).
- [52] FURRER, F., *Dissertation* (ETH. 1954).
- [53] GAD, G., und FÜRSTENAU, E., *Gesundheitsing.* 74, 11/12 (1953).
- [54] GAMS, H., *Int. Rev. Hydrobiol.* 18, 5/6 (1927).
- [55] GAMS, H., *Int. Verh. Limnol.* 4 (1929).
- [56] GARDINER, A. C., *J. Mar. biol. Ass. U. K.* 25, 739-744 (1943).
- [57] GOOCH, zitiert in [168].
- [58] GRIEL, J. V., und ROBINSON, R. J., *Mar. Rev.* 11, 173-179 (1952).
- [59] GRIM, J., *Int. Rev. Hydrobiol.* 39 (1939).
- [60] GRIM, J., *Abh. Fischerei, Lieferung* 4 (1951).
- [61] GROSCHOPE, P., *Arch. Hydrobiol.* 15 (1936).
- [62] GÜBEL, O., *Chemische Untersuchung von Mineralwässern* (Innsbruck 1948).
- [63] GÜBEL, O., private Mitteilung.
- [64] HADORN, H., und JUNGKUNZ, R., *Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.* 44, 1-14 (1953).
- [65] HARVEY, H. W., *J. Mar. biol. Ass. U. K.* 19, 761-773 (1934).
- [66] HÉNIN, S., zitiert in [74].
- [67] HEUSCHER, H., *Arch. Hydrobiol.* 11, 1 (1916).
- [68] HIRSCH, H., und DAWIHL, W., *Ber. dtsh. keram. Ges.* 10, 501 (1929).
- [69] HORSLEV, M. J., und STETSON, H. C., *Bull. geol. Soc. Amer.* 57, 935-949 (1946).
- [70] HUBER-PESTALOZZI, G., *Binnengewässer* 16 (1942).
- [71] HUBER-PESTALOZZI, G., *Die Schwebeflora der alpinen und nivalen Stufe* (Zürich 1926).
- [72] HUITEFELD-KAAS, zitiert in [77].
- [73] HUMMEL, K., *Geol. Arch.* 2 (1923).
- [74] IBERG, R., *Dissertation ETH., Zürich* (1954).
- [75] JAAG, O., *Int. Verh. Limnol.* 10 (1949).
- [76] JAKOB, J., *Chemische Analyse der Gesteine und silikatischen Mineralien* (Basel 1952).
- [77] JÄRNEFELDT, H., *Schweiz. Z. Hydrol.* 15, 1 (1953).
- [78] JASTREBOVA, L. A., *Trans. Inst. Mar. Fish. U.S.S.R.* 5, 221-224 (1938).
- [79] JOLLES, A., und NEURATH, F., *Z. angew. Chem.* 11, 395 (1898).
- [80] JOHNSON C. M., und NISHITA, H., *Analyt. Chem.* 24, 4 (1952).
- [81] JOUKOWSKY, E., und BUFFLE, J. PH., *Mém. Soc. Phys. Genève* 41, 4, III (1938).

- [82] JUCKER, E., Dissertation (Universität Zürich 1945).
- [83] KARRER, P., und RUTSCHMANN, J., *Helv. chim. acta* 27, 1691 (1944).
- [84] KARRER, P., und JUCKER, E., *Carotinoide* (Birkhäuser, Basel 1948).
- [85] KELLER, P., Dissertation (ETH., Zürich 1928).
- [86] KELLER, P., *Vjschr. naturf. Ges. Zürich* 80 (1935).
- [87] KYLIN, H., *Hoppe-Seyl. Z.* 163, 4-6 (1927).
- [88] KÖSTER, A., *Chem. Fabr.* 9, 381 (1936).
- [89] KRAUSS, G., *Int. Mitt. Bodenk.* 13, 147 (1923).
- [90] KUISEL, H. F., *Helv. chim. acta* 18, 188 (1935).
- [91] KULLENBERG, B., *Svenska, Tredje Serien* 1, 2, 1-46 (1947).
- [92] KUNZ, W. R., Dissertation, *Mitt. phys. Ges. Zürich* 16 (1911).
- [93] LANGE, B., *Kolorimetrische Analyse* (Berlin 1941).
- [94] LANZ, H., und ROMMEL, C., *Elementarschäden und Versicherung* (Bern 1936).
- [95] *Lebensmittelchemie, Handbuch der, Wasser und Luft* 8, III (Springer 1941).
- [96] LEMBERG, in: KLEIN, G., *Handbuch der Pflanzenanalyse* III/2.
- [97] LENZ, F., *Naturwissenschaften* 9 (1921).
- [98] LUBIMENKO, V., *J. Soc. bot. Russie* 6 (1924).
- [99] LÜDI, W., *Mém. Soc. Phys. Genève* 41 (1939).
- [100] LÜDI, W., *Veröff. geobot. Inst. Rübel* 11 (1935), 15 (1939).
- [101] LUNDQUIST, G., *Binnengewässer* 2 (1927).
- [102] LUNGE und MILLBERG, *Z. angew. Chem.* 10, 393, 425 (1897).
- [103] MÄRKI, E., private Mitteilung.
- [104] MEISTER, F., *Beitr. Kryptogamenfl. Schweiz* 4, 1 (Bern 1912).
- [105] MESSINGER, J., *Ber. dtsh. chem. Ges.* 23, 2756 (1890).
- [106] MILNER, R., *Sedimentary Petrography* (London 1924).
- [107] MINDER, L., *Arch. Hydrobiol.* 1922.
- [108] MINDER, L., *Int. Verh. Limnol.* 1 (1923).
- [109] MINDER, L., *Schweiz. Z. Hydrol.* 3, 3/4, 1-70 (1926).
- [110] MINDER, L., *Schweiz. Z. Hydrol.* 8 (1938).
- [111] MINDER, L., *Der Zürichsee* (Zürich 1943).
- [112] MOHLMANN, EDWARDS und SWOPE, *Wass. u. Abwass.* 24, 273 (1927/28), 25, 50 (1928/29).
- [113] NÄGELI, J., private Mitteilung, sowie Rechenschaftsberichte X. Fischerei- und Jagdwesen des Kantons Zug 1949-1953.
- [114] NAUMANN, E., *Binnengewässer* 6 (1929).
- [115] NAUMANN, E., *Binnengewässer* 9 (1930).
- [116] NIGGLI, P., *et al.*, *Geotechn. Serie* 14 (1930), 20 (1942).
- [117] NIPKOW, F., *Schweiz. Z. Hydrol.* 1 (1920).
- [118] NIPKOW, F., *Schweiz. Z. Hydrol.* 4 (1928).
- [119] NIPKOW, F., Dissertation (ETH., Zürich 1927).
- [120] OBERDORFER, E., *Ber. naturf. Ges. Freiburg i. Br.* 31 (1931).
- [121] OHLE, W., *Z. angew. Chemie* 51, 906 (1938).
- [122] OHLE, W., *Vom Wasser* 13, 87 (1938).
- [123] OHLE, W., *Int. Verh. Limnol.* 9, 145-159 (1940).
- [124] OHLE, W., *Naturwissenschaften* 40, 5 (1953).
- [125] OHLMÜLLER-SPITTA, *Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers*, 5. Aufl. (Berlin 1931).

- [126] OSTWALD, W., Kolloidzshr. 29, 316 (1921).
- [127] OSTWALD, W., und STEINER, A., Kolloidchem. Beih. 21, 97 (1927).
- [128] PALLMANN, H., Kolloid-Reihe 30, 334-405 (1930).
- [129] PEARSALL, W. H., und PENNINGTON, W., J. Ecol. 34, 1 (1947).
- [130] PERFILIEV, B. W., Int. Verh. Limnol. 4 (1929).
- [131] PETTERSON, H., Royal Inst. Great Britain Weekley evening melting 25 (1949).
- [132] PFEIFFER, J., Dissertation (ETH., Zürich 1952).
- [133] PORTNER, C., Schweiz. Z. Hydrol. 13, II (1951).
- [134] POST, H. VON, K. svenska Vetensakad. Handl. 4 (1862).
- [135] POTONIE, H., Abh. preuss. geol. Landesanstalt 55, 1/2 (1908/1911).
- [136] RADMACHER und MOHRHAUER, Z. Brennstoffchemie 34, 3/4 (1953).
- [137] RAUSER, D., Zbl. Miner. Abt. B 1930.
- [138] RICHARD, F., Dissertation (ETH., Zürich 1945).
- [139] RICHARDS, F. A., J. Mar. Res. 11, 2, 147-155 (1952).
- [140] RICHARDS, F. A., und THOMPSON, T. G., J. Mar. Res. 11, 2, 156-172 (1952).
- [141] ROBINSON, G. W., J. agric. Sci. 12, 306 (1922).
- [142] RUTTNER, F., *Grundriss der Limnologie* (Berlin 1940).
- [143] ST. LORANT, I., Z. physiol. Chem. 185, 245-266 (1929).
- [144] SALMANG, H., *Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik* (Springer-Verlag, Berlin 1951).
- [145] SCHÄPPY, Y., Dissertation (ETH., Zürich 1945).
- [146] SCHROETER, C., Neujahrsbl. naturf. Ges. Zürich 99 (1897).
- [147] SCHULZE-FORSTER, A., Kleine Mitt. Ver. Wasser-, u. Lufthyg. 1938, 8/12.
- [148] SCHWARZENBACH, G., und GYSLING, H., Helv. chim. acta 32, 1314, 1484 (1949).
- [149] SCHWARZENBACH, G., und FLASCHKA, H., *Titrationen mit Hilfe von Komplexonen* (AG., vormals Siegfried, Zofingen).
- [150] SCHWARZENBACH, G., und WILLI, A., Helv. chim. acta 34, 528 (1951).
- [151] SIMON, M. L. J., C. R. 176, 1329 (1923).
- [152] SOUCL, S. W., *Handbuch der Lebensmittelchemie*, Bd. 8, 3. Teil.
- [153] SOUCL, S. W., *Die Chemie des Moores* (Stuttgart 1938).
- [154] SPRINGER, U., Z. Pfl. Ernähr. Düng., Abt. A, 11, 313 (1928).
- [155] STADNIKOFF, G., und MEHL, S., Brennstoff-Chem. 6, 317 (1925).
- [156] STEINMANN, P., *Schweizerische Fischkunde* (Aarau 1948).
- [157] STOCKFISCH, K., Balneologe 2, 203 (1935).
- [158] STOCKFISCH, K., und BENADE, W., Mitt. preuss. geol. Landesanst. 11 (1930).
- [159] STUMM, W., *Die komplexometrische Sulfatbestimmung* (interner Bericht der EAWAG).
- [160] SUCHLANDT, O., Dissertation (Davos 1917).
- [161] SVEN ODÉN, Kolloidzshr. 18, 33 (1916).
- [162] THOMAS, E. A., Schweiz. Z. Hydrol. 12, 1 (1950).
- [163] THOMAS, E. A., Int. Verh. Limnol. 11, 409-421 (1951).
- [164] THOMAS, E. A., Wasser- u. Energiewirtsch. 10 (1951).
- [165] THOMAS, E. A., Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. 1953, 2/3.
- [166] THOMAS, E. A., und MÄRKI, E., Int. Verh. Limnol. 10, 476-488 (1949).
- [167] TISCHER, J., Z. Pfl.-Ernähr. Düng., Abt. A, 33, 192-242 (1934).
- [168] TREADWELL, W. D., *Lehrbuch der analytischen Chemie*, Bd. 2 (1943).

- [169] TREITZ, P., *et al.*, zitiert in [54].
- [170] TUCKER, A., Amer. Micros. Soc. 68, 21-33 (1949).
- [171] TUTIN-PENNINGTON, W., The New Phytol. 42, 1 (1943).
- [172] TUTIN-PENNINGTON, W., Phil. Trans. [B] 1947, 233.
- [173] TUTIN-PENNINGTON, W., Symposium (Pallanza 1954).
- [174] VALLENTYNE, J. R., Science 119, 605-606 (1954).
- [175] WELTEN, M., Veröff. geobot. Inst. Rübel 21 (1944).
- [176] WIEGNER, G., und PALLMANN, H., Z. Pfl.-Ernähr. Düng. 16, 1-57 (1930).
- [177] WIESER, E., Vortrag an der Gas- und Wasserfachmänner-Versammlung (St. Gallen 1954).
- [178] WILLARD, H. H., und GREATHOUSE, L. H., J. Amer. chem. Soc. 39, 2366 bis 2377 (1917).
- [179] WILLSTÄTTER, R., und STOLL, A., *Untersuchungen über das Chlorophyll* (1913).
- [180] WISEMANN, J. D. H., Proc. Geologist's Ass. 61, 1 (1950).
- [181] ZECHMEISTER, L., in: *Klein's Handb. d. Pflanzenanalyse*, Bd. 3, 2. Teil, 1239.
- [182] ZINZADZE, S. R., Z. Pfl.-Ernähr. Düng., Abt. A, 16 (1930).
- [183] ZOLCINSKY, J., zitiert in [153].
- [184] ZSCHOKKE, F., Denkschr. allg. schweiz. Ges. Naturwiss. 37 (1900).
- [185] ZÜLLIG, H., Schweiz. Z. Hydrol. 15, 2 (1953).
- [186] ZÜLLIG, H., Symposium (Pallanza 1954), veröffentl. in Mem. Ist. Ital. Idro-biol., suppl. 8: 485-530 (1955).

Probestelle Mühlebörn
Seemitte 140 m

WALENSEE

Probestelle MURG (147 m tief. Seemitte. 24.4.54)

Abbildung 19

BODENSEE - OBERSEE

Probestelle ARBON (170 m tief, Höhe Arbon, Seemitte, 30.3.54)

Abbildung 20

ZUGERSEE

Probestelle WALCHWIL (197 m tief, Seemitte 8.6.54)

Abbildung 21

ZÜRICHSEE

Probestelle OBERRIEDEN (140 m tief, Seemitte, 1.8.52)

Abbildung 22

ZÜRICHSEE

Probestelle MEILEN (120 m tief, Seemitte, 12.5.54)

Abbildung 23