

AMAZONIANA	VI	4	569 – 582	Kiel, Januar 1979
------------	----	---	-----------	-------------------

Aus der Zusammenarbeit zwischen dem Interfakultativen Lehrgebiet Chemie, Göttingen und Instituto Venezolano de Investigaciones Cientificas (I.V.I.C.), Departamento de Ecologia, Caracas, Venezuela

## Huminstoffsystem in der Caatinga amazonica bei San Carlos de Rio Negro, Venezuela

von

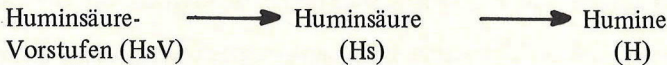
Jorge Paolini

Instituto Venezolano de Investigaciones Cientificas, Caracas, Venezuela

### Einleitung

Die Huminstoffe, ein Teil der postmortalen organischen Substanz des Bodens, sind die eigentlichen Stoffneubildungen im Boden. Sie sind braungefärbte, amorphe, saure, hydrophile und polydisperse Substanzen, deren Molekulargewicht zwischen einigen Hundert und Zehntausend liegt.

ZIECHMANN und ROCHUS (1971), ZIECHMANN (1974) führten eine Klassifizierung durch, bei der sich drei Gruppen von Huminstoffen durch physikalisch-chemische Messungen recht deutlich voneinander abgrenzen lassen:



Huminsäuren sind echte Säuren; sie sind in Alkalien löslich und mit Säuren fällbar.

Huminsäurevorstufen sind jene Huminstoffe, die im Boden im Laufe der Zeit in Huminsäure übergehen.

Die Huminsäuren sind bei weitem nicht so reaktionsfähig wie ihre Vorstufen, veränderten sich aber im Laufe der Zeit (Humifizierungsprozeß) in Humine, die in ihren Eigenschaften von den anderen Gruppen der Huminstoffe abweichen.

Obwohl in den letzten Jahren große Fortschritte in der Huminstoffchemie gemacht wurden, haben sich nur wenige Autoren mit der Problematik der Huminstoffe in tropischen Böden befaßt (BHANDARI et al. 1969, BLANCANEAUX et al. 1973, DUCHAUFOR und DOMMERGUES 1963, DUPUIS und CHEVERRY 1973, GRIFFITH und SCHNITZER 1975, MEN-CHAO 1961, RATSIMBAZAFY 1973, RIQUIER 1966, TAN 1966, TAN und VAN SCHUYLENBORGH 1961, THOMANN 1963, 1964, TURENNE 1970, 1974, WEN 1961).

Von den ökologischen Faktoren haben besonders das Klima, die Topographie sowie das Ausgangsgestein einen Einfluß auf die Zusammensetzung und Eigenschaften der Huminstoffe in tropischen Böden (PAGEL 1966). In den ferralitischen und fersiallitischen Böden, sowie in den grauen, sandigen, stark ausgewaschenen Alluvialböden liegen niedermolekulare Huminstoffe vor, dagegen sind in marginalitischen Böden stärker polymerisierte Verbindungen zu finden (PAGEL 1966, DUCHAUFOR und DOMMERGUES 1963).

Die Bäche und Flüsse, die die amazonische Caatinga und Campina drainieren, führen tiefbraunes, zuweilen rotbraunes Wasser und werden häufig Schwarzwasser genannt. Man hat das Zustandekommen des Schwarzwassers mit dem Vorhandensein von Podsolen (KLINGE 1966, 1967, MUNTZ und MARCANO 1888, REINDL 1903, SIOLI 1954, SIOLI und KLINGE 1961, VAN STEENIS 1935a, 1935b) in Verbindung gebracht. Auch die Überschwemmungswälder (Igapo) Amazoniens wurden als Herkunftsort der Farbe diskutiert (HUBER 1906, SIOLI 1956).

Über die Huminstoffe von Schwarzwasserflüssen der Tropen liegen nur wenige Untersuchungen vor (MEDINA et al. 1972, MINETTI und AURIEL 1975, ZIECHMANN 1976). Die ökologischen Gegebenheiten der amazonischen Caatinga bei San Carlos de Rio Negro wurden von KLINGE et al. (1977) beschrieben.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Beschreibung und Charakterisierung des Huminstoffsystems in der amazonischen Caatinga bei San Carlos de Rio Negro sowie die Klärung der Herkunft der organischen Stoffe in den Schwarzwasserflüssen des Rio Negro Gebietes.

## Methoden

Bei der hier dargestellten Untersuchung wurden zwei Bodentypen ausgewählt, die nach der amerikanischen Klassifikation, 7th Approximation, (ANONYMUS 1975) als "Oxisols" (Latosol) und "Tropaquods" (tropischer Tieflandpodsol) zu bezeichnen sind. Diese beiden Bodentypen sind nicht nur durch verschiedene chemische-, physikalische- und morphologische Merkmale gekennzeichnet, sondern sind Träger verschiedener Waldvegetationen. Auf den Oxisolen wachsen die Hochwälder Amazoniens (terra firme) und auf den Podsolen die amazonische Caatinga.

Die chemische Analyse erfolgte nach Vorschriften von FASSBENDER und AHRENS (1977) (siehe Tab. 1).

Die Bodenproben wurden nach Vorbehandlung mit Salzsäure zunächst sukzessive mit Diethyläther, Aceton und Dioxan in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert (SCHEFFER et al. 1960).

Anschließend wurde mit 0,1 N NaOH extrahiert. Der NaOH-Extrakt wurde mit 0,1 N HCl ausgefällt und durch Zentrifugation die Huminsäuren (mineralsäurefällbare Huminstoffe) gewonnen. Die Huminsäuren wurden wieder in 0,1 N NaOH aufgenommen und zweimal mit HCl umgefällt, gegen dest. Wasser dialysiert bis  $\text{Cl}^-$  nicht mehr nachweisbar war (2 - 5 Tage) und getrocknet ( $T < 40^\circ\text{C}$ ).

Die Bestimmung der funktionellen Gruppen der Huminstoffe erfolgte in Ablehnung an MARTIN et al. (1963) und SCHNITZER und KHAN (1972).

Folgende spektroskopische Methoden wurden für die Charakterisierung der verschiedenen Huminstoffe angewandt; UV-Sichtbar-, IR- und Fluoreszenz-Spektroskopie.

Die Bodenhuminsäure wurde mit Hilfe der Gel-Chromatographie an Sephadex-Säulen in weitere Fraktionen aufgetrennt.

Bedingungen: Sephadex G-50 der Firma PHARMACIA, Uppsala

Länge der Säule: 50 cm; Durchmesser: 2,5 cm; Durchflußgeschwindigkeit: 0,7 ml/min.; Elutionsmittel: bidest. Wasser (pH 7,0); Konzentration der Huminsäure: 0,05 % (pH 7,0).

Je 10 ml der Huminsäurelösung wurden auf die Säule aufgetragen. Es wurden 2,5 ml Fraktionen gesammelt. Die Verteilung der Huminsäure ergab sich durch Messen der Extinktion bei 436 nm oder durch Messen der Fluoreszenz bei 520 nm (Anregungswellenlänge: 370 nm).

## Ergebnisse und Diskussion

Die Tab. 1 zeigt die Daten der chemischen Analyse der untersuchten Bodenproben.

Tab. 1: Chemische Analysen

Boden	pH (H <sub>2</sub> O) (1 : 2,5)	C (%)	N (%)	P <sub>t</sub> (mg/100 g)	AK <sub>e</sub> (mval/100 g)
Ah-Latosol	4,28	2,93	0,1180	20,0	3,57
Ah-Podsol	4,63	4,88	0,1480	10,0	3,22
Bh-Podsol	3,80	5,00	0,080	8,0	9,09

Die Anwendung der organischen Lösungsmittel erwies sich als vorteilhaft, da den mit organischen Lösemitteln entfernbar zumeist niedermolekularen Substanzen, hinsichtlich der Reaktivität eines Huminstoffsystems eine beachtliche Bedeutung zukommt.

Anhand der Kohlenstoffgehalte wurde die quantitative Ausbeute der entsprechenden Lösemittel ermittelt.

Tab. 2: C-Gehalte nach der Extraktion (%)

Boden	Gesamt C in Boden (%)	C extrahierbar			nicht extrahierbar C (Humine) (%)
		HCl (%)	OLM (%)	NaOH (%)	
Ah-Latosol	2,93	0,85	0,30	0,97	0,81
		29,01 <sup>+</sup>	10,23	33,10	27,64
Ah-Podsol	4,88	0,33	0,92	1,29	2,34
		6,76	18,85	26,44	47,95
Bh-Podsol	5,00	0,17	1,34	2,82	0,67
		3,40	26,80	56,40	13,40

<sup>+</sup> Im Nenner % am Gesamt C-Gehalt im Boden

Der mit organischen Lösemitteln und Natronlauge extrahierbare Kohlenstoff liegt zwischen 43 und 83 % des Gesamtkohlenstoffes (Tab. 2). Bei der Salzsäure-Vorbehandlung wurden beim Ah-Latosol 29 % des Gesamtkohlenstoffes extrahiert. Diese hohe Ausbeute ist dadurch zu erklären, daß Huminstoffe in Form von Eisen-Komplexen herausgelöst wurden.

Mit Hilfe von spektroskopischen und chromatographischen Methoden konnte die stoffspezifische Auftrennung der angewandten Lösemittel gezeigt werden. Bei den Ätherextrakten wurden hauptsächlich Nichthuminstoffe (Fette, Phenole) nachgewiesen.

In den Aceton- und Dioxan-Extrakten überwiegen Verbindungen mit Huminstoffcharakter (z.B. Huminsäurevorstufen), obwohl auch Nichthuminstoffe wie Zucker, Phenole und Lignine vorliegen.

Der Einsatz von chemischen und physikalischen Methoden zur Charakterisierung der Huminsäuren soll eine bessere Kenntnis ihrer chemischen Teilstrukturen und Reaktionsfähigkeit ermöglichen.

Tab. 3: Charakteristika der Huminsäure  
mval/100 g

	Gesamt-azidität	COOH	OH Ph.	AK (bei pH 7,0)	pKa
Ah-Latosol	724	241	483	215	4,95
Ah-Podsol	715	290	425	288	5,00
Bh-Podsol	818	390	428	335	4,90

Die Bh-Podsol-Huminsäure ist im Vergleich zu den anderen (siehe Tab. 3) reicher an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen. Ein hoher Gehalt an Carboxylgruppen gilt als Beweis für eine höhere Oxydationsstufe der Huminsäuren (LEENHEER und MOE 1969). Die Zunahme der funktionellen Gruppen innerhalb des Podsoles ist eine Folge der Podsolierung. Die ständige Feuchtigkeit der Bh-Podsol Horizont verhindert eine Kondensation der Huminstoffe, was ihren höheren Gehalt an funktionellen Gruppen erklärt; ähnliche Beobachtungen haben ROSSEL et al. 1972 in argentinischen Böden gemacht.

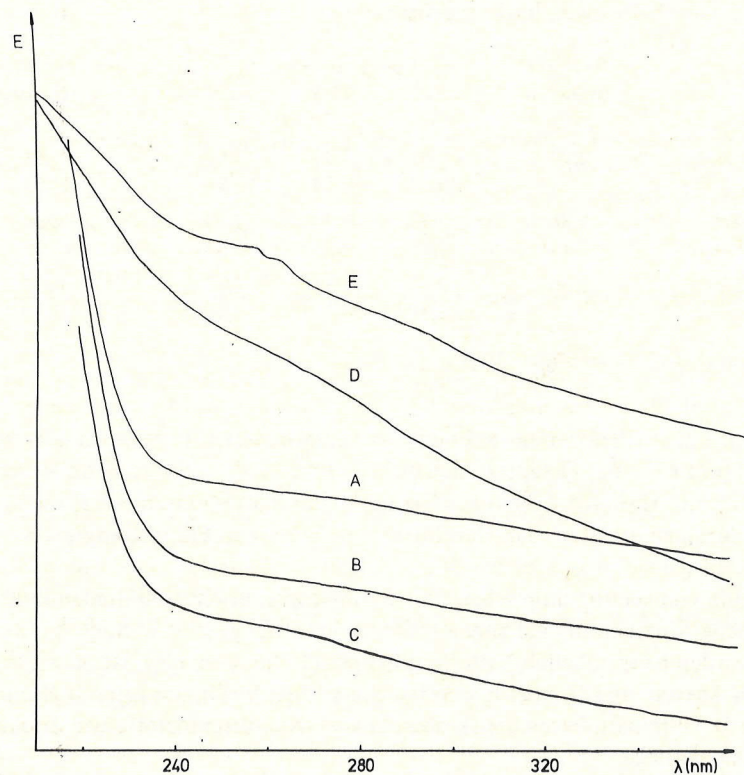


Abb. 1:  
UV-Spektren von A = Ah-Latosol-Huminsäure, B = Ah-Podsol-Huminsäure, C = Bh-Podsol-Huminsäure, D = Lysimeter Wasser Bh-Podsol Horizont Huminstoff, E = Rio Guainia Huminstoff

Die Abb. 1 zeigt die UV-Spektren von den drei Boden-Huminsäuren, einen aquatischen Huminstoff (Rio Guainia) und einen Huminstoff aus Lysimeterplatten unter dem Bh-Podsol Horizont.

Auffällig sind bei dem aquatischen Huminstoff die beiden kleinen Maxima bei 255 und 265 nm und ein flaches Maximum zwischen 280 - 300 nm, während die anderen Proben nur ein flaches Maximum aufweisen.

Im sichtbaren Bereich (Abb. 2) wurde in allen Fällen die für Huminstoffe typische Abnahme der Absorption mit zunehmender Wellenlänge beobachtet (KUMADA 1955, ZIECHMANN 1964, ZIECHMANN und SCHOLZ 1960).

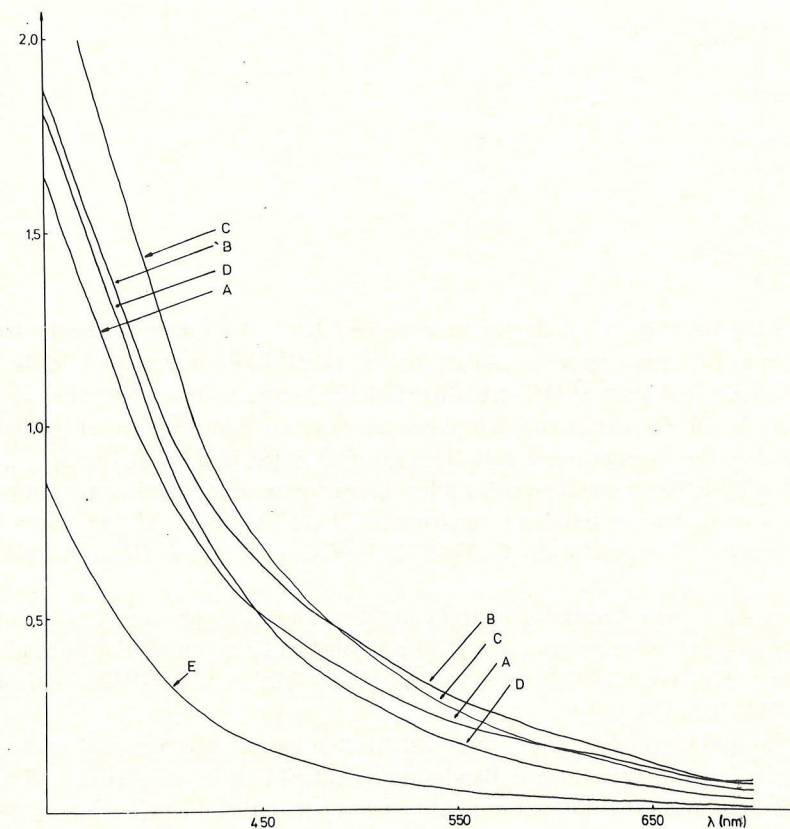


Abb. 2:  
Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich von A = Ah-Latosol Huminsäure, B = Ah-Podsol Huminsäure, C = Bh-Podsol Huminsäure, D = Lysimeter Wasser Bh-Podsol Huminstoff, E = Rio Guainia Huminstoff.

Das Verhältnis der Extinktion bei den Wellenlängen 465 und 665 nm, der sog.  $E_{4/6}$  Wert, ist häufig für die Charakterisierung von Huminstoffen angewandt worden (KONONOVA 1966, WELTE 1955). CHEN et al. (1977) machten über das Verhältnis  $E_{4/6}$  folgende Aus-

sagen: Es ist überwiegend abhängig von der Teilchengröße (oder Molekulargewicht). Es wird durch pH Änderungen beeinflusst. Es steht in guter Korrelation mit der Konzentration an freien Radikalen und den Gehalten an O, C, COOH sowie der Gesamtazidität. Alle diese Parameter stehen allerdings im engen Zusammenhang mit der Teilchengröße oder dem Molekulargewicht. Anscheinend besteht keine direkte Korrelation mit der relativen Konzentration an kondensierten aromatischen Ringen. Zumindest im Bereich zwischen 100 - 500 ppm ist es unabhängig von der Humin- und Fulvosäure-Konzentration.

Die Tab. 4 stellt die  $E_{4/6}$ -Werte dar.

Tab. 4:  $E_{4/6}$ -Werte

Huminstoffe	$E_{4/6}$
Ah-Latosol	5,11
Ah-Podsol	6,06
Bh-Podsol	8,10
Lys. Bh-Podsol	9,83
Rio Guainia	12,94

Die  $E_{4/6}$ -Werte für die Bodenhuminsäure sind den in der Literatur berichteten Werten für Huminstoffe aus tropischen Böden ähnlich. (GRIFFITH und SCHNITZER 1975, TAN 1966, TAN und VAN SCHUYLENBORGH 1961). Die höheren Werte bei dem Lysimeterwasser des Bh-Podsolhorizontes und den aquatischen Huminstoffen deuten einen Fulvosäurecharakter (niedermolekulare Huminstoffe) an (SCHNITZER 1970).

In den letzten Jahren haben sich zahlreiche Autoren mit der Lichtabsorption der Huminstoffe im infraroten Bereich beschäftigt (SCHNITZER 1965, STEVENSON und BUTLER 1969, STEVENSON und GOH 1971, THENG et al. 1967, ZIECHMANN 1958, 1964).

Dabei wurden die Kenntnisse über die funktionellen Gruppen und zum Teil über das vorliegende Kohlenstoffgerüst, mit dem die funktionellen Gruppen verbunden sind, erheblich erweitert (MATHUR 1972 a, 1972 b, TAN 1975, THEN und POSNER 1967, WAGNER und STEVENSON 1965).

Die IR-Spektren weisen in dem hier diskutierten Bereich normalerweise nur wenige und zudem meist stark verschmierte Banden auf (ZIECHMANN und SCHOLZ 1960). Charakteristisch für diese Huminsäurespektren ist in jedem Fall die hohe Untergrundabsorption.

Allen gemeinsam ist das Hervortreten der Absorptionsbanden bei  $3430\text{ cm}^{-1}$  (Hydroxygruppe),  $2920$  und  $2850\text{ cm}^{-1}$  (CH-Gruppierung),  $1715\text{ cm}^{-1}$  (Carbonyl- und Carboxylgruppen)  $1610\text{ cm}^{-1}$  (C = C Bindung, enolisierten Carbonylgruppen) und  $1240\text{ cm}^{-1}$  (C-O von Carboxyl- und Phenolgruppen). Die Huminsäuren aus der Ah-Lat. und Bh-Pod. zeigen Banden, die typisch für Kaolinite sind ( $3695, 3620, 1090, 1030, 1010, 935, 910, 750, 690, 535, 470$  und  $340\text{ cm}^{-1}$ ) (FARMER 1974, VAN DER MAREL und BEUTELSPACHER 1976).

Die IR-Spektren der Huminstoffe des Lysimeterwassers des Bh-Podsols und des Rio Guainia besitzen große Ähnlichkeit miteinander.

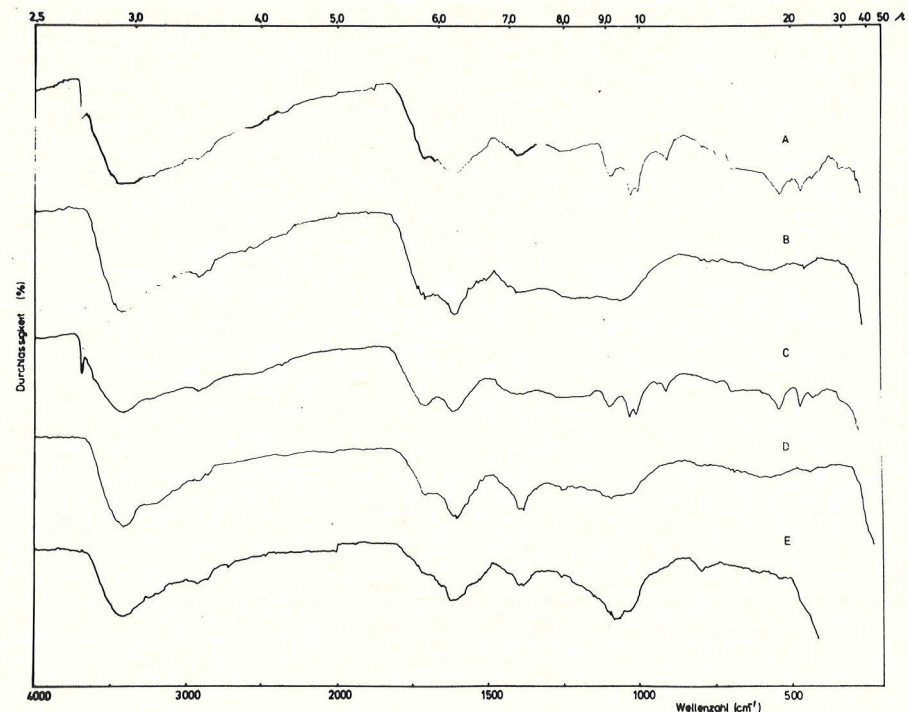


Abb. 3:  
IR-Spektren von A = Ah-Latosol Huminsäure, B = Ah-Podsol Huminsäure, C = Bh-Podsol Huminsäure, D = Lysimeter Wasser Bh-Podsol Huminstoff, E = Rio Guainia Huminstoff

Es ist bekannt, daß die Huminstoffe unter UV- und Sichtbarlicht Fluoreszenzercheinung aufweisen. Diese Eigenschaft wurde von einigen Autoren benutzt, um den Ablauf chromatographischer Trennungen zu verfolgen (COULSON et al. 1959, HOCK 1937, LEVESQUE 1972, SOWDEN und DEUEL 1961).

Die Abb. 4 und 5 zeigen die Fluoreszenz- und Anregungsspektren der untersuchten Huminstoffe. Hier ist die Änderung der maximalen Anregung zu längeren Wellen hin deutlich zu erkennen, während das Maximum der Fluoreszenzemission relativ konstant um die Wellenlänge 515 nm bleibt.

Einen Überblick über die Ergebnisse gibt die Tab. 5.

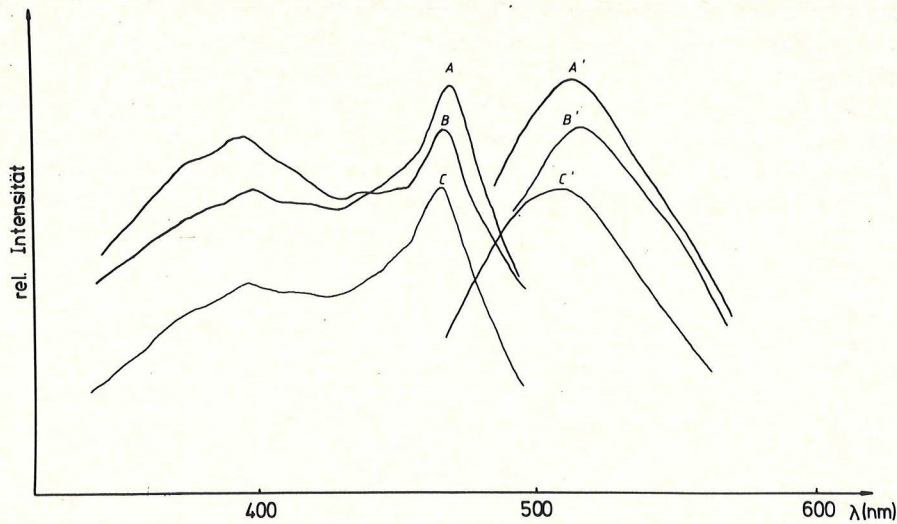


Abb. 4:  
Fluoreszenz-Anregungs- und Emissionsspektren (') von: A, A' = Ah-Latosol Huminsäure, B, B' = Ah-Podsol Huminsäure, C, C' = Bh-Podsol Huminsäure

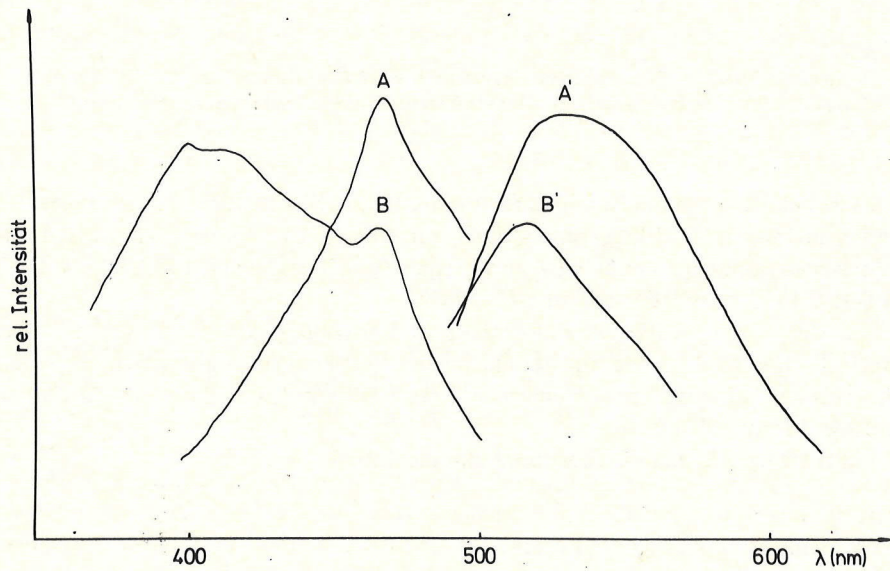


Abb. 5:  
Fluoreszenz-Anregungs- und Emissionsspektren (') von: A, A' = Lysimeter Wasser Bh-Podsol Huminstoff, B, B' = Rio Guainia Huminstoff

Tab. 5: Fluoreszenzmaxima bei verschiedenen Anregungswellenlängen

Huminstoffe	Anregungswellenlänge bei:			
	390	425	440	465
Ah-Latosol	467 - 487*	500	508	514
Ah-Podsol	468	501	510,5	518
Bh-Podsol	484	500	505,5	513
Lys. Bh-Podsol	n.b.	n.b.	n.b.	520
Rio Guainia	479	503	509	516

\* breites Maximum

Die Fluoreszenzemission kann auf das umfangreiche aromatische System der Huminsäureteilchen zurückgeführt werden (SEAL et al. 1964), während die Lage der Anregungswellenlänge durch die phenolische Hydroxygruppe entscheidend beeinflusst wird (MÜLLER-WEGENER 1977 a, 1977 b).

Die Abb. 6 zeigt am Beispiel der Bh-Podsol Huminsäure die Elutionskurve auf Sephadex G-50 Säule. Die Auftrennung ergab zwei verschiedene Fraktionen, eine hoch- und eine niedermolekulare Fraktion. Nur bei der Bh-Podsol-Huminsäure deutete sich eine dritte Fraktion kurz nach der ersten an.

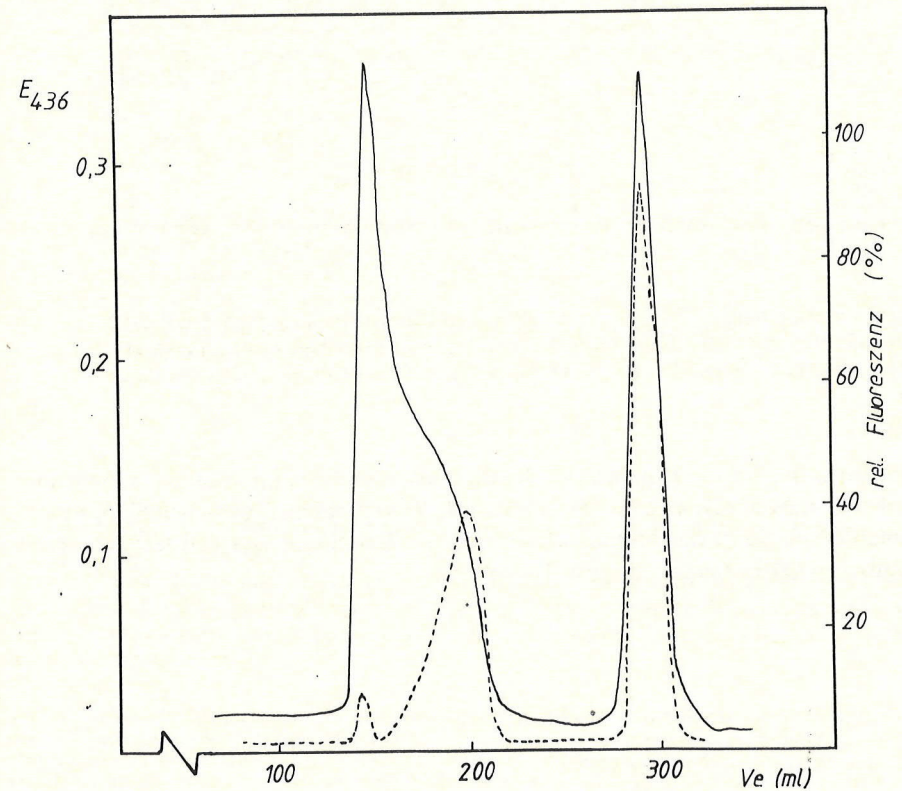


Abb. 6:  
Auftrennung der Bh-Podsol Huminsäure an Sephadex G-50, links: Extinktion bei 436 nm rechts: rel. Fluoreszenz bei 520 nm (Anregung bei 370 nm)

Die hochmolekulare Fraktion unterscheidet sich von der niedermolekularen durch ihre chemischen und spektroskopischen Eigenschaften. Sie ist nicht nur weniger löslich in Wasser, sondern ihre IR-Spektren sind durch den hohen Anteil von aliphatischen Gruppen gekennzeichnet. Außerdem zeigt sie kaum oder gar keine Fluoreszenzerscheinung. Ähnliche Ergebnisse wurden von LEVESQUE (1972), PENNANEN und SEDERHOLM (1974) berichtet.

Eine andere Stellung nimmt die niedermolekulare Fraktion ein. Sie ist löslich in Wasser und ihre IR-Spektren zeigen mehr Carboxyl- und wenig aliphatische Gruppen. Außerdem besitzt sie die höheren  $E_{4/6}$ -Werte und Fluoreszenzintensitäten. Das IR-Spektrum der niedermolekularen Fraktion der Bh-Podsol-Huminsäure zeigt große Ähnlichkeit mit den IR-Spektren der Huminstoffe des Lysimeter-Wassers aus dem Bh-Horizont des Podsoles und dem Rio Guainia. Die Fluoreszenzspektren erhärteten diesen Befund.

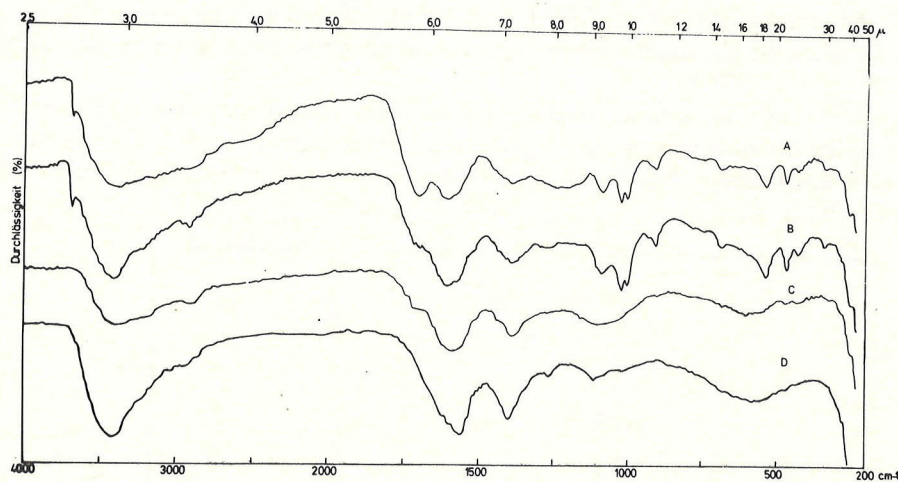


Abb. 7:  
IR-Spektren von aufgetrennten Fraktionen der Bh-Podsol Huminsäure an Sephadex Gel G-50  
A = Bh-Podsol Huminsäure, B = Fraktion zwischen 150 - 160 ml (hochmolekulare Fraktion)  
C = Fraktion zwischen 170 - 192,5, D = Fraktion zwischen 292,5 - 300 ml (niedermolekulare Fraktion)

Die Tatsache, daß die Huminstoffe des Bh-Podsoles und des Rio Guainia große Ähnlichkeit besitzen, ist der Beweis für den eindeutigen Zusammenhang zwischen Schwarzwasser und Podsol. So ist via Huminstoffe eine direkte Beziehung zwischen terrestrischen und aquatischen Ökosystemen festgestellt worden.

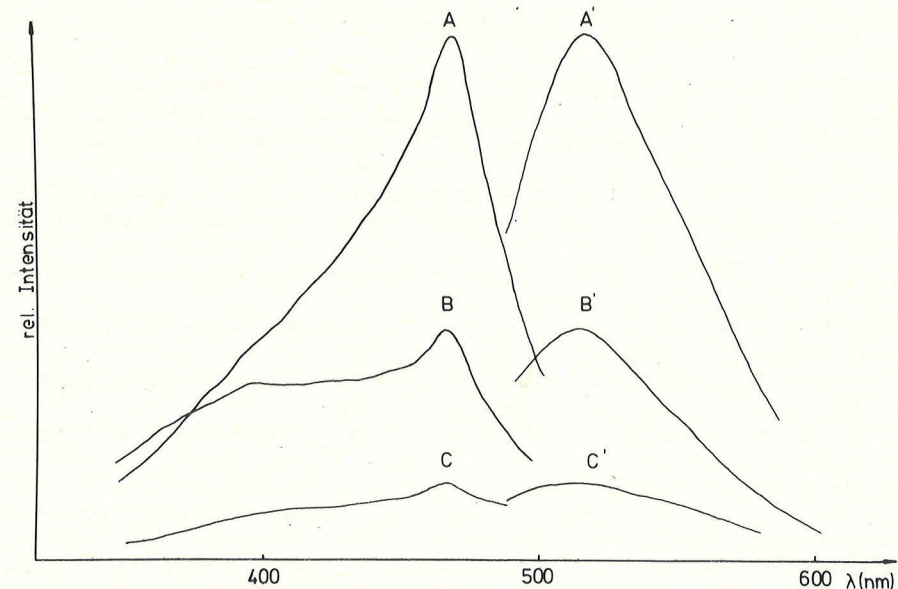


Abb. 8:  
Fluoreszenz-Anregungs- und Emissionsspektren (°) von aufgetrennten Fraktionen der Bh-Podsol Huminsäure an Sephadex Gel G-50: A, A' = Fraktion zwischen 292,5 - 300 ml (niedermolekulare Fraktion) B, B' = Fraktion zwischen 170 - 192,5 ml, C, C' = Fraktion zwischen 150 - 160 ml (hochmolekulare Fraktion)

### Zusammenfassung

1. Durch sukzessiven Einsatz verschiedener organischer Lösungsmittel und Natronlauge werden mehrere Huminstoff-Fractionen gewonnen. Bei den, mit organischen Lösemitteln extrahierten Huminstoff-Fractionen handelte es sich um Huminsäure-Vorstufen.
2. Die Huminstoffe wurden mit Hilfe chemischer und physikalischer Methoden charakterisiert.
3. Es wurde die Vergesellschaftung von sauren, durch Huminstoffe gefärbten, sog. Schwarzwässern der Tropen, insbesondere des Rio Negro-Gebietes, mit den sie begleitenden Podsolen nachgewiesen.

### Resumo

1. Através de sucessivos empregos de diferentes soluções e Na OH foram ganhas varias frações de material humico. As frações de materiais humicos que foram extraidas com soluções orgânicas, são estágio anterior de ácido humico.
2. Os materiais humicos foram caracterizados com a ajuda de métodos químicos e fisicos.
3. Foram comproradas as associações de ácidos das assim chamadas águas pretas dos trópicos, especialmente na região do rio Negro com seus solos podizolizados acompanhantes, através de materiais humicos coloridos.

\* Ich danke herzlichst Herrn Professor Dr. W. Ziechmann, Leiter des Interfakultativen Lehrgebiet Chemie der Universität Göttingen, für sein reges Interesse und seine kritische Anteilnahme bei der Durchführung meiner Arbeit. Herrn Dr. R. Herrera in Caracas für die Entnahme der Proben in Venezuela. Herrn Dr. H. Klinge in Plön für die umfangreiche Literatur über das San Carlos Projekt. Dem Instituto Venezolano de Investigaciones Cientificas (I.V.I.C.) in Caracas für die Verleihung eines Stipendiums, die den Aufenthalt in Deutschland ermöglichte. Diese Arbeit ist ein Teil der Venezuela-1 Projekt von UNESCO, Man and Biosphere Program (MAB) und OEA, Humid Tropical Forest Program.

- ANONYMUS (1975): Soil Taxonomy.- Soil Conservation Service U.D.S.A. Washington, D.C.
- BHANDARI, G.S., MASKINA, M.S. und N.S. RANDHAWA (1969): A study of humic and fulvic fractions of some soils of different agro-climatic regions of the erstwhile Punjab.- *Geoderma* 3: 239 - 245.
- BLANCANEAU, P., THIAIS, J.L., LAPLANCHE, G., ROSTAN, J.J. und St-J. BERGRVE (1973): Podzols et sols ferrallitiques dans le Nord-Ouest de la Guyane Française.- *Cah. ORSTOM, Sér. Pédol.*, 11 (2): 121 - 154.
- CHEN, Y., SENESI, N. und M. SCHNITZER (1977): Information provided on humic substances by  $E_4/E_6$  ratios.- *Soil Sci. Am. J.* 41: 352 - 358.
- COULSON, C.B., DAVIES, R.I. und E.J.A. KHAN (1959): Humic-acid investigations. II. Studies in the fractionation of humic acids.- *J. Soil Sci.* 10 (2): 271 - 283.
- DUCHAUFOR, Ph. und Y. DOMMERGUES (1963): Étude des composés humiques de quelques sols tropicaux et subtropicaux.- *Soils Africains* 8: 5 - 39.
- DUPUIS, T. und C. CHEVERRY (1973): Étude de "l'humine" de vases lacustres et de sols des polders de bordure du lac Tchad.- *Cah. ORSTOM, Sér. Pédol.* 11 (3/4): 215 - 225.
- FARMER, V.C. (1974): The infrared spectra of minerals.- Mineralogical Society, London.
- FASSBENDER, H.W. und E. AHRENS (1977): Laborvorschriften und Praktikumsanleitung.- Göttinger Bodenkundliche Berichte 47: 1 - 88.
- GRIFFITH, S.M. und M. SCHNITZER (1975): Analytical characteristics of humic and fulvic acids extracted from tropical volcanic soils.- *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39 (5): 861 - 867.
- HOCK, A. (1937): Weitere Untersuchung zur Humuscharakterisierung im Boden.- *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkd.* 5: 1 - 24.
- HUBER, J. (1906): La végétation de la vallée du Rio Purus (Amazonie).- *Bull. Herb. Biossier* 6 (4): 249 - 276.
- KLINGE, H. (1966): Tropische Podsole und Schwarzwässer.- *Umschau* 1966: 540.
- KLINGE, H. (1967): Podzols soils: A source of blackwater rivers in Amazonia. In: H. Lent (ed.) *Atas do Simpósio Biota Amazônica*, Belém. 1966 (3): 117 - 125.
- KLINGE, H., MEDINA, E. und R. HERRERA (1977): Studies on the ecology of Amazon Caatinga forest in southern Venezuela.- *Acta Cient. Venezolana* 28 (4): 270 - 276.
- KONONOVA, M.M. (1966): *Soil Organic Matter*.- 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford.
- KUMADA, K. (1955): Absorption spectra of humic acids.- *Soil Plant Fd.*, Tokyo 1: 29 - 30.
- LEENHEER, J.A. und P.G. MOE (1969): Separation and functional group analysis of soil organic matter.- *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33: 267 - 269.
- LEVESQUE, M. (1972): Fluorescence and gel filtration of humic compounds.- *Soil Sci.* 113 (5): 346 - 353.
- MARTIN, F., DUBACH, P., METHA, N.C. und H. DEUEL (1963): Bestimmung der funktionellen Gruppen von Huminstoffen.- *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkd.* 103: 27 - 39.
- MATHUR, S.P. (1972 a): An infrared and chemical investigation of the tin chloride method of determining quinones in humus.- *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36 (4): 611 - 616.
- MATHUR, S.P. (1972 b): Infrared evidence of quinone in soil humus.- *Soil Sci.* 113 (2): 136 - 139.
- MEDINA, E., FLORES, S. und J.D. MEDINA (1972): Fulvic acid in Amazonian black waters. (in Vorbereitung).
- MEN-CHAO, TU (1961): Humus and its role in the genesis of certain tropical and subtropical soils of China.- *Soviet Soil Sci.* 1961: 1346 - 1354.
- MINETTI, R. und M. AURIEL (1975): Über organische Substanzen in den zentralafrikanischen Gewässern.- *Naturwiss.* 62: 390 - 391.
- MÜLLER-WEGENER, U. (1977 a): Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Huminsäuren.- *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 140: 563 - 570.
- MÜLLER-WEGENER, U. (1977 b): Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen von natürlichen Huminstoffen.- *Chem. Erde* 36: 352 - 354.
- MUNTZ, A. und V. MARCANO (1888): Sur les eaux noires des régions équatoriales.- *C.R. Acad. Sci. Paris*, 107: 908 - 909.
- PAGEL, H. (1966): *Tropische Bodenkunde (Vorlesungsmanuskript)*.- Band 1, 2. Aufl., Leipzig, 102 - 164.
- PENNANEN, V. und H. SEDERHOLM (1974): The fluorescence activity of gel fractionated lake waters of different colour values.- *Aqua Fennica* 1974: 3 - 7.
- RATSIMBAZAFY, C.A. (1973): Protocole de fractionnement et d'étude de la matière organique des sols hydromorphes de Madagascar.- *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.* 11 (3/4): 227 - 236.
- REINDL, J. (1903): Die schwarzen Flüsse Südamerikas.- Günther, München, 138 S.
- RIQUIER, J. (1966): La matière organique dans les sols ferrallitiques. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.* 4 (4): 33 - 37.
- ROSSELL, R.A., ALLAN, A.L., AGULLO, E., GELOS, B. und M.A. LAZZARI (1972): Estudio potenciométrico del humus. II. Determinación de varios tipos de acidez (o grupos funcionales) de ácidos húmicos de suelos de la provincia de Buenos Aires, Argentina.- *Turrialba* 22 (3): 327 - 332.
- SCHEFFER, F., ZIECHMANN, W. und G. PAWELKE (1960): Über die schonende Gewinnung natürlicher Huminstoffe mit Hilfe milder organischer Lösungsmittel.- *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkd.* 90 (1/2): 58 - 69.
- SCHNITZER, M. (1965): The application of infrared spectroscopy to investigation soil humic compounds. *Can. Spectrosc.* 10 (5): 121 - 127.
- SCHNITZER, M. (1970): Characteristics of organic matter extracted from Podzol B horizons.- *Can. J. Soil Sci.* 50: 199 - 204.
- SCHNITZER, M. und S.U. KHAN (1972): Humic substances in the environment.- Marcel Dekker Inc., New York.
- SEAL, B.K., ROY, K.B. und S.K. MUKHERJEE (1964): Fluorescence emission spectra and structure of humic and fulvic acids.- *J. Ind. Chem. Soc.* 41 (3): 212 - 214.
- SIOLI, H. (1954): Gewässerchemie und Vorgänge in den Böden im Amazonasgebiet.- *Naturwiss.* 1954: 456 - 457.
- SIOLI, H. (1956): As águas da região do Alto Rio Negro.- *Bol. téc. Inst. agron. Norte* 32: 117 - 155.
- SIOLI, H. und H. KLINGE (1961): Über Gewässer und Boden des brasilianischen Amazonasgebietes.- *Erde (Berlin)* 92 (3): 205 - 219.
- SOWDEN, F.J. und H. DEUEL (1961): Fractionation of fulvic acids from the B horizon of a podzol.- *Soil Sci.* 91: 44 - 48.
- STEVENSON, F.J. und T.H.A. BUTLER (1969): Chemistry of humic acids and related pigments.- In: *Organic Geochemistry*, S. 534 - 557. G. Eglington und Sister, M.T.J. Murphy (Eds.), Springer Verlag, West-Berlin.
- STEVENSON, F.J. und K.M. GOH (1971): Infrared spectra of humic acids and related substances.- *Geochim. et Cosmochim. Acta* 35: 471 - 483.
- TAN, K.H. (1966): On the pedogenetic role of organic matter in volcanic ash soils under tropical conditions.- *Soil Sci. Plant Nutr.*, Tokyo, 12 (2): 34 - 48.
- TAN, K.H. (1975): Infrared absorption similarities between humatomelanin acid and methylated humic acid.- *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39 (1): 70 - 73.
- TAN, K.H. und J. VAN SCHUYLENBORGH (1961): On the organic matter in tropical soils.- *Neth. J. agric. Sci.* 9 (3): 174 - 180.
- THENG, B.K.G. und A.M. POSNER (1967): Nature of the carbonyl groups in soil humic acid.- *Soil Sci.* 104 (3): 191 - 201.
- THENG, B.K.G., WAKE, J.R.H. und A.M. POSNER (1967): The humic acids extracted by various reagents from a soil. II. Infrared, visible and ultraviolet absorption spectra.- *J. Soil Sci.* 18 (2): 349 - 363.
- THOMANN, CH. (1963): Quelques observations sur l'extraction de l'humus dans les sols méthode au pyrophosphate de sodium. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.* 1 (3): 43 - 72.
- THOMANN, CH. (1964): Les différences fractions humiques de quelques sols tropicaux de l'ouest africain.- *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.* 2 (3): 43 - 79.
- TURENNE, J.F. (1970): Influence de la saison des pluies sur la dynamique des acides humiques dans des profils ferrallitiques et podzoliques sous savanes de Guyane Française.- *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.* 8 (4): 419 - 449.

- TURENNE, J.F. (1974): Molecular weights of humic acids in podzol and ferrallitic soils of the savannas of French Guyana and their evolution related to soil moisture.- *Trop. Agric. (Trinidad)* 51 (2): 133 - 144.
- VAN DER MAREL, H.W. und H. BEUTELSPACHER (1976): Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures.- Elsevier, Amsterdam - Oxford - New York.
- VAN STEENIS, C.G.G.J. (1935 a): Maleische vegetatieschetsen I.- *Tijdschr. K. ned. aardrijksk. Genoot*, 52 (2): 25 - 67.
- VAN STEENIS, C.G.G.J. (1935 b): Maleische vegetatieschetsen II.- *Tijdschr. K. ned. aardrijksk. Genoot*, 52 (2): 171 - 203.
- WAGNER, G.H. und F.J. STEVENSON (1965): Structural arrangement of functional groups in soil humic as revealed by infrared analysis.- *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 29: 43 - 48.
- WELTE, E. (1955): Neuere Ergebnisse der Humusforschung.- *Angew. Chemie* 67 (5): 153 - 155.
- WEN, NIU CHING (1961): Nature of humus in soils of the tropics and humid subtropics.- *Soviet Soil Sci.* 1961: 506 - 512.
- ZIECHMANN, W. (1958): Untersuchung über die Infrarotspektren von Huminsäuren.- *Brennstoff-Chem.* 39 (23/24): 353 - 384.
- ZIECHMANN, W. und H. SCHOLZ (1960): Spektroskopische Untersuchungen an Huminsäuren.- *Naturwiss.* 47 (2): 193 - 196.
- ZIECHMANN, W. (1964): Spectroscopic investigations of lignin, humic substances and peat.- *Geochim. Cosmochim. Acta* 28: 1555 - 1566.
- ZIECHMANN, W. und W. ROCHUS (1971): Über die Bildung und Eigenschaften von Huminstoffen.- *Tonind. Ztg.* 95 (3): 69 - 78.
- ZIECHMANN, W. (1974): Abbau der organischen Stoffe in Böden.- *Der Chemieunterricht* 5 (1): 26 - 68.
- ZIECHMANN, W. (1976): Huminstoffe in südamerikanischen Flußsystemen.- *Amazoniana (Kiel)* 6: 135 - 144.

Anschrift des Autors:

Dr. Jorge E. Paolini  
 Instituto Venezolano de Investigaciones Cientificas  
 (I.V.I.C.)  
 Departamento de Ecologia  
 Apartado 1827  
 Caracas 101  
 Venezuela

Zum Druck angenommen im Mai 1978