

Tagungsbeitrag zu:

Gemeinsame Sitzung der Kommissionen II und VII der DBG

Titel der Tagung:

Mineralogie und Chemismus der Oberflächen in Böden

Veranstalter:

Kommissionssitzung II und VII der DBG,

Termin und Ort: 19.-20.2.2009, Hannover

Berichte der DBG (nicht begutachtete online Publikation), <http://www.dbges.de>

Probleme beim Quantifizieren der Kieselsäure in Böden

Anna Danilova¹, Daniela Sauer¹, Jörn Breuer², Ludger Herrmann¹, Karl Stahr¹, Mehdi Zarei¹

Zusammenfassung

Silizium ist nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste. Dennoch hat der Si-Umsatz im Boden und seine Rolle im Si-Gesamtkreislauf bisher wenig Beachtung erfahren. Es liegen kaum spezifische Informationen über die Si-Quellen vor. Eine Ursache hierfür besteht darin, dass für die quantitative Erfassung der verschiedenen Si-Fractionen in Böden bislang keine zufriedenstellenden Methoden zur Verfügung stehen (Sauer et al., 2006). Hauptziel der hier vorgestellten Experimente ist es, eine Methode zur Bestimmung der pedogenen amorphen Kieselsäure zu entwickeln. Der amorphe Si-Pool wird zum großen Teil als Präzipitat auf der Oberfläche von Silikaten vermutet. In der Literatur werden dazu verschiedene Extraktionsmittel vorgeschlagen, z.B. Na-Karbonat, NaOH und Tiron. Der Effekt ist abhängig von der Wirkungsweise des Extraktionsmittels (Protonierung, Komplexbildung, Ligandenaustausch etc.), der Oberfläche und dem Grad der Kristallinität der vorliegenden Phasen.

Ein Extraktionsmittel sollte optimalerweise keine Mineralphase angreifen sondern spezifisch wirken. Um die Extraktion der Opale zu optimieren und die anderer Phasen

möglichst gering zu halten, wurde erst der Effekt von verschiedenen Extraktionsmitteln an einigen ausgewählten Modellsubstanzen geprüft. Dafür wurden Kaolin, Ca-Montmorillonit, Silicagel und Phytolith (von Schachtelhalm) unter verschiedenen Bedingungen mit Tiron, NaOH, Na₂CO₃, Na₃PO₄, und Glucose extrahiert. Die Si-Freisetzung von diesen Modellsubstanzen wurde an Zeitreihen-Extraktionen beobachtet. Die Zeitreihen zeigen, dass Tiron und Na₂CO₃ die amorphe Kieselsäure nicht vollständig auflösen; alle vier Extraktionsmittel greifen auch die Minerale an.

Schlüsselworte: Kieselsäure, amorph, Phytolith, Silicagel, Ca-Montmorillonit, Kaolin

Material und Methoden

Es wurden Extraktionen mit Zeitreihen (10 Min., 30 Min., 1 St., 3 St., 5 St., wie auch 15 St., 24 St., 48 St. und 72 St.) an den Modellsubstanzen: Ca-Montmorillonit und Kaolin, Phytolith aus *Equisetum fluviatile* (gewonnen nach der Methode von *Bartoli und Wilding, 1980*), Silicagel (Partikelgröße <0,164 mm) durchgeführt. Die Experimente wurden bei verschiedenen Temperaturen: 60°C, 85°C, 100°C (bei ständigem Schütteln mit 90 U/min im Wasserbad) und Raumtemperatur ausgeführt. Es wurden dabei auch die Verhältnisse Substanz zu Extraktionsmittel variiert. Dafür wurden einige ausgewählte Extraktionsmittel angewendet. Zuerst wurden die existierenden Extraktionsmethoden für die Bestimmung von amorphem Si an geprüft. Dies sind 1% Na₂CO₃, 0,2M NaOH, 0,1M und Tiron (C₆H₄Na₂O₈S₂). Anschließend wurden die Experimente mit Na₃PO₄·12H₂O und D-Glucose durchgeführt.

Die Methode (*DeMaster, 1981*) zur Trennung von amorpher Kieselsäure und Silikaten wurde an einem bekannten Gemisch aus Silicagel und Tonmineralen angewendet.

Die Phytolithen wurden vor und nach einer Stunde Extraktionszeit mit REM und EDX kontrolliert. Die Messung von Si und Al erfolgte mittels ICP-OES.

¹ Institut für Bodenkunde und Standortslehre, Universität Hohenheim, Emil-Wolff-Str. 27, D-70599 Stuttgart, Deutschland

² Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie, Universität Hohenheim, Emil-Wolff-Str. 14, D-70599 Stuttgart, Deutschland

Ergebnisse und Diskussion

Die Zeitreihen zeigen, dass Tiron und Na_2CO_3 die amorphe Kieselsäure (Silicagel und Phytolithe) nicht vollständig auflösen. (Abb. 1 und 2).

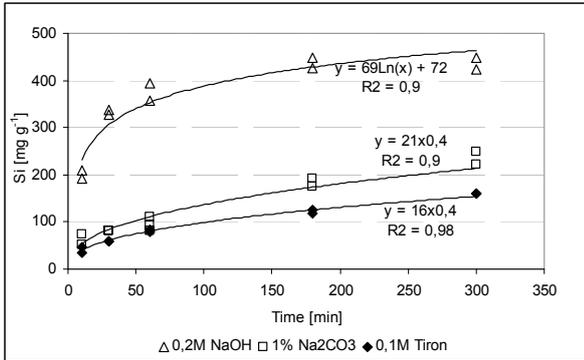


Abb. 1: Si-Extraktion von Silicagel (Boden:Lösung= 1:100) bei 85°C

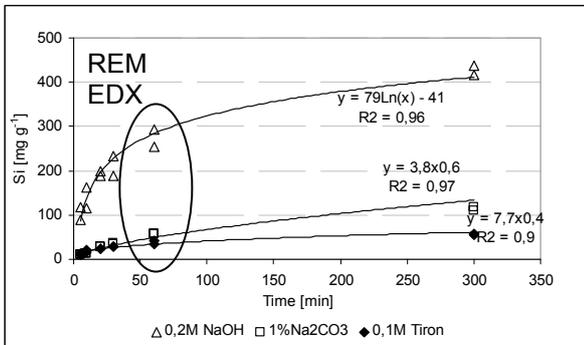


Abb. 2: Si-Extraktion von Phytolithen (Boden:Lösung= 1:300) bei 85°C

Die REM Aufnahmen von Phytolithen vor und nach einer Stunde Extraktionszeit zeigen (Abb. 3), dass die Phytolithe vom NaOH am stärksten angegriffen wurden. Tiron und Na_2CO_3 lösen dabei die amorphen Phasen nicht sichtbar auf.

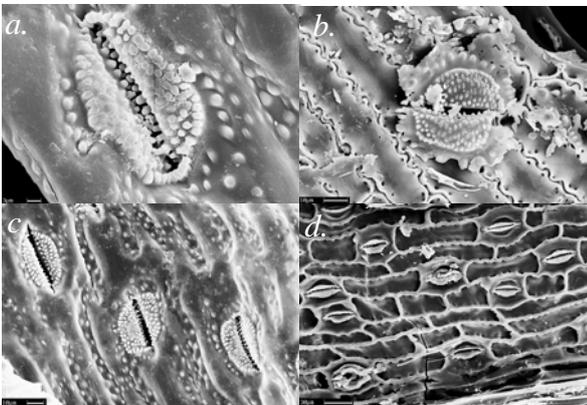


Abb.3: REM-Aufnahmen von Phytolithen (zu Abb. 2).

- a. vor der Extraktion;
- b. nach 1St. Extraktion mit 0,2M NaOH;
- c. nach 1St. Extraktion mit 1% Na_2CO_3 ;
- d. nach 1St. Extraktion mit 0,1M Tiron

(Fotos M. Zarei).

Die EDX-Aufnahme von der Tiron-Probe weisen eine hohe Menge an Silizium auf (Abb.4).

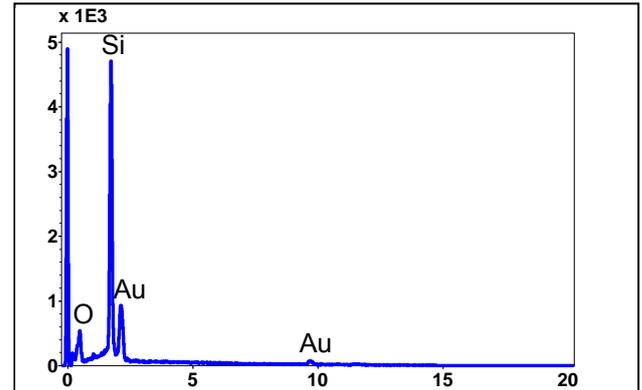


Abb. 4: EDX-Scan von Phytolithen nach 1 St. Extraktion mit 0,1M Tiron

Bei der analogen Behandlung der Tonminerale (hier Kaolin, Abb.5) werden fast gleiche Mengen an Aluminium und Silizium freigesetzt. Dies weist die Zerstörung dieser Minerale hin.

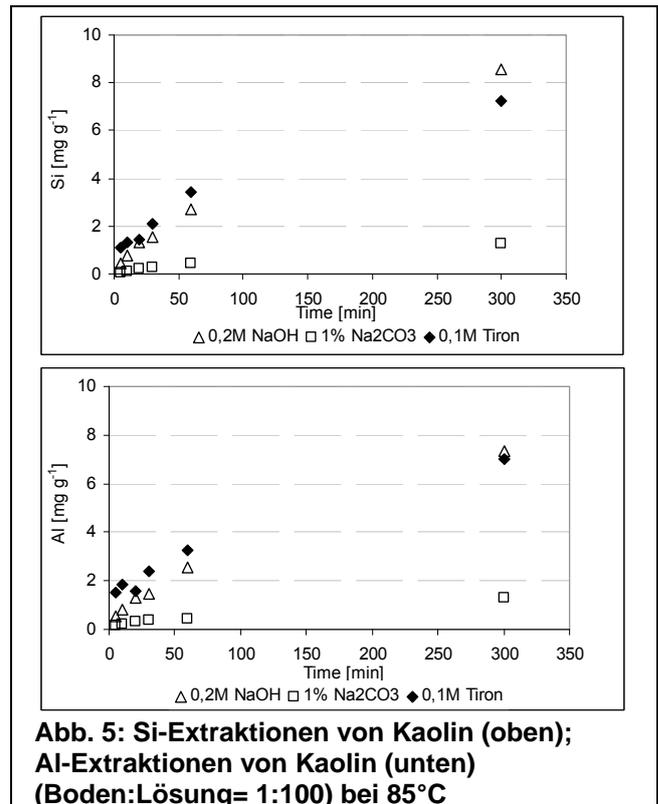


Abb. 5: Si-Extraktionen von Kaolin (oben); Al-Extraktionen von Kaolin (unten) (Boden:Lösung= 1:100) bei 85°C

Die Ergebnisse von allen o.g. Extraktionen zeigen, dass 0,1M Tiron und 1% Na_2CO_3 nicht geeignet für die Bestimmung des amorphen Siliziums sind.

Das liegt daran, dass die Si-Löslichkeit der Kieselsäure eine Funktion des pH-Wertes ist und mit dem pH-Wert positiv korreliert ist (R.K. Iler, 1979). Die pH-Werte von 0,1M Tiron und 1% Na₂CO₃ sind zu niedrig (Tab.1), um eine vollständige Auflösung der amorphen Kieselsäure zu bewirken.

Tab. 1: pH-Werte der Lösungsmittel zur Extraktion amorpher Kieselsäure

Lösungsmittel	pH
0,5M NaOH	13,7
0,2M NaOH	13,3
1% Na ₂ CO ₃	11,7
0,1M Tiron	10,6

Experimente mit Silicagel und 0,2M Natriumhydroxid zeigten, dass beim Verhältnis Substanz zu Extraktionsmittel 1:400 die besten Ergebnisse für die Si-Extraktion ermittelt werden (Abb.6). Dabei wird der maximale Wert nach einer Stunde Extraktion bei 85°C erreicht.

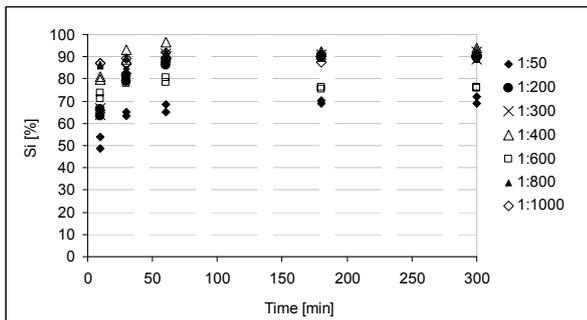


Abb. 6: Extraktionen von Silicagel mit 0,2M NaOH (Boden:Lösung =1:400) bei 85°C

Die gleiche Behandlung bei Raumtemperatur erzielt die selben Ergebnisse nach fünf Stunden (Abb.7).

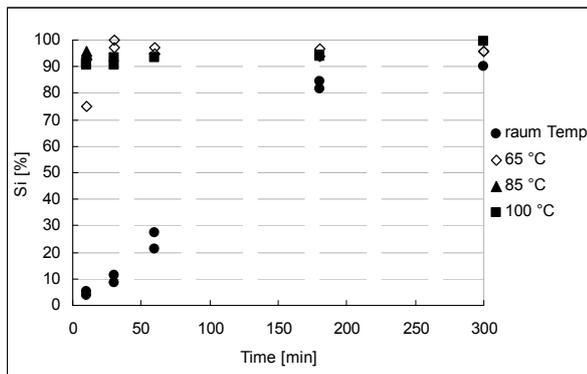


Abb. 7: Extraktionen von Silicagel mit 0,2M NaOH (Boden:Lösung =1:400)

Im nächsten Schritt wurden Tonminerale und deren Gemisch mit Silicagel im Verhältnis 9:1 Ton zu Silicagel extrahiert.

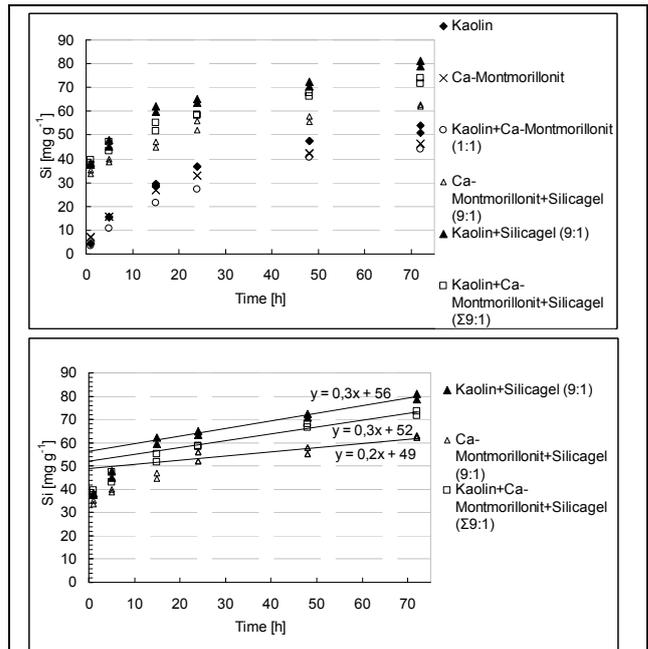


Abb. 8: Extraktionen von Tonmineralen und deren Gemisch mit Silicagel mit 0,2M NaOH (Boden:Lösung =1:400) bei 85°C

An den Extraktionsreihen aus den Gemischen von Modellsubstanzen wurde geprüft, ob die Trennung zwischen kristallinen und amorphen Fraktionen (nach der Methode von DeMaster, 1981) möglich ist. Dazu wird der Bereich der Extraktionsreihe nach dem Knick zum Null-Punkt auf der Zeitachse extrapoliert. So wird der Anteil an amorpher Phase bestimmt, da der amorphe (oder schlecht kristalline) Teil der Probe schneller extrahierbar ist als die kristalline Phase. Bei den Gemischen sind schwache Knickpunkte zu beobachten, die etwas deutlicher als bei den reinen Tonmineralen sind (Abb. 8). Nach der Extrapolation (Abb. 8 unten) werden die Si-Konzentrationen an der Ordinate abgeleitet. Sie weichen in unterschiedlichem Maße von dem erwarteten Gehalt an amorphem Si in der Probe (47 mg g^{-1}) ab. Bei den kürzeren Zeitschritten (bis 5 St.) werden die Knickpunkte schon nach einer Stunde Extraktionszeit beobachtet (Abb. 9). Der Gehalt an amorphem Si ist dabei kleiner als erwartet.

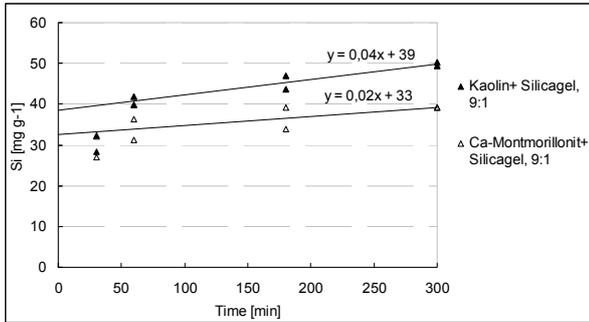


Abb. 9: Extraktionen von Tonmineralen und deren Gemisch mit Silicagel mit 0,2M NaOH (Boden:Lösung =1:400) bei 85°C

Die Behandlung von Modellsubstanzen mit 0,01M und 0,1M Na₃PO₄ zeigt, dass 0,1M Na₃PO₄ ähnlich wie 0,2M NaOH hohe Werte an gelöstem Si liefert (Abb. 10). Dabei liegt der pH-Wert von 0,1M Na₃PO₄ mit pH 12,64 niedriger als der pH-Wert von 0,2M NaOH (pH13,3). 0,01M Na₃PO₄ löst nur die Hälfte an amorpher Kieselsäure.

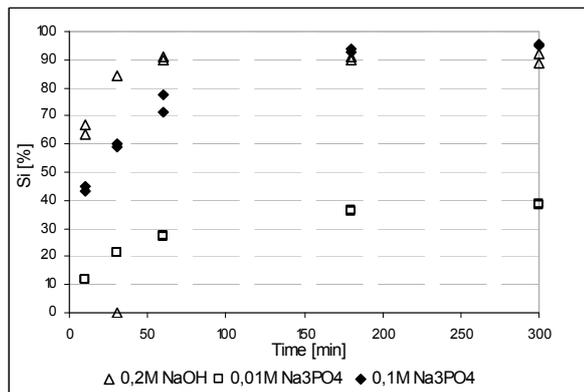


Abb. 10: Si-Extraktion von Silicagel (Boden:Lösung =1:300) bei 85°C

Experimente mit Glucose zeigen, dass die extrahierten Si-Mengen bei Erhöhung der Konzentration von Glucose, wie auch bei steigendem pH-Wert nach Zugabe von NaOH in die Lösungsmittel steigen (Abb.11).

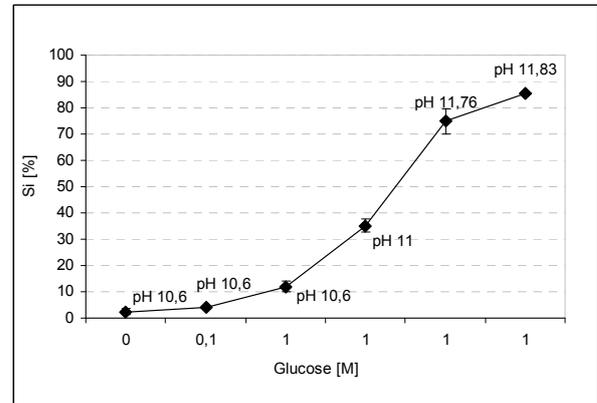


Abb. 11: Si-Extraktion von Silicagel (Boden:Lösung =1:400) nach 24St. bei T_{Raum}. mit Glucose (+NaOH)

Die Experimente mit Phosphat und Glucose weisen zwar hohe Si-Extraktionsraten auf, sind aber nicht spezifisch genug zur Trennung amorpher Kieselsäure von kristallinen Phasen. Zum Beispiel löst 0,1M Phosphat eine beträchtliche Menge an Aluminium aus den Tonmineralen.

Literatur

Bartoli, F. and Wilding (1980) Dissolution of biogenic opal as a function of its physical and chemical properties. *Soil.Sci.Soc. Am.* 44, 873-878.

DeMaster D.J. (1981) An interlaboratory comparison for the measurement of biogenic silica in sediments. *Mar. Chem.* 63, 39-48.

Iler, R. K. (1979): *The chemistry of silica.* Wiley and sons, New York.

Kodama, H. & G.J. Ross (1991): Tiron Dissolution Method Used to Remove and Characterize Inorganic Components in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55: 1180 – 1187.

Koning, E., E. Epping & W. van Raaphorst (2002): Determining Biogenic Silica in Marine Samples by Tracking Silicate and Aluminium Concentrations in Alkaline Leaching Solutions. *Aquatic Geochemistry*, 8: 37 – 67.