

Tagungsbeitrag zu:
Sitzung der Kommission VII der DBG
Dynamik und Ausprägung von Kieselsäure
in Böden
Kommissionssitzung VII der DBG, 5.-13.
September 2009 in Bonn
Berichte der DBG (nicht begutachtete
online Publikation), <http://www.dbges.de>

Sequentielle Extraktion von Kieselsäure in Böden

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

Einleitung

Silizium (Si) ist nach Sauerstoff das zweit häufigste Element in der Erdkruste, wobei der uns zugängliche Teil der Erdrinde zu mehr als $\frac{1}{4}$ (26,3%) seiner Masse aus Si besteht (Holleman und Wiberg, 2007). Dennoch haben der Si-Umsatz im Boden und seine Rolle im Si-Gesamtkreislauf bisher wenig Beachtung erfahren. Es liegen kaum spezifische Informationen über den Beitrag von verschiedenen Si-Quellen vor (Sommer et al., 2006). Eine Ursache hierfür besteht darin, dass für die quantitative Erfassung der verschiedenen Si-Fraktionen 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 verschiedenen in Böden vorkommenden Kieselsäurefraktionen zu entwickeln.

Viele verschiedene Si-Fraktionen in Böden sind bekannt. Dazu gehört in der Bodenlösung gelöste sowie an Bodenpartikel adsorbierte Kieselsäure. Kieselsäure kann zudem in Sesquioxiden okkludiert oder an organische Substanz gebunden sein. Amorphe Kieselsäure existiert in Form von Bio-Opal (z.B. Phytolithen) oder minerogener Kieselsäurepräzipitaten (z.B. Cutane).

Darüber hinaus ist Silizium der Bestandteil von vielen primären und sekundären Silikaten (z. B. Quarz, Feldspat, Tonminerale). Während die Silikate recht gut untersucht sind, wurden die anderen Si-Fraktionen, wie z.B. amorphe Kieselsäure, bislang kaum erforscht.

Die existierenden Extraktionsmethoden für die Bestimmung amorpher Kieselsäure in Böden umfassen hauptsächlich heiße Extraktionen mit Natriumkarbonat (DeMaster 1981), Natronlauge (z.B. Foster 1953, Koning et al. 2002) und Tiron (Biermans and Baert 1997). Die Extraktionsergebnisse hängen von der Effizienz der Lösungsmittel ab. Das Problem ist dabei, dass die Tonminerale extrem empfindlich gegenüber den Lösungsmitteln reagieren und teilweise angelöst werden. Der Anteil an Silizium aus solchen Mineralen an der gesamten Si-Menge nach der Extraktion von amorpher Kieselsäure aus Bodenproben sollte daher korrigiert werden. Solche Korrekturen werden in der marinen Sedimentologie angewendet (DeMaster, 1981, Abb. 1). Die Technik basiert darauf, dass unter bestimmten Extraktionsbedingungen (hoher pH, 80-85°C) amorphe Kieselsäure nach den ersten zwei Stunden vollständig aufgelöst ist. Die Alumosilikate verlieren langsam und konstant während der gesamten Extraktionszeit Silizium. Dies erlaubt die Trennung des Siliziums aus amorpher Kieselsäure von dem aus den kristallinen Mineralen (Sauer et al. 2006). In der vorliegenden Arbeit wurden die chemischen Extraktionsmethoden aus der Bodenkunde und marinen Sedimentologie getestet und verbessert.

Schlüsselworte: sequentielle Extraktion, Kieselsäure, Bio-Opal

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

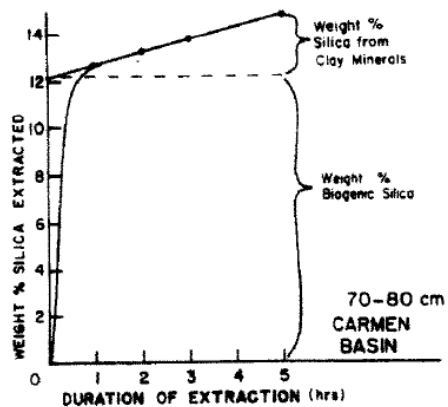


Abb.1: Si (Masse-%) extrahiert aus Sedimenten in verschiedenen Zeitintervallen (DeMaster 1981)

Material und Methoden

Für die Untersuchungen wurden Bodenproben aus dem Nordschwarzwald (8°E and 48°N) entnommen. Das Gebiet befindet sich auf Unterem und Mittlerem Buntsandstein und ist durch einen Jahresniederschlag von 1935 mm und eine mittlere Jahreslufttemperatur von 6,5°C gekennzeichnet (Sommer et al. 2002). Die Böden entlang einer Catena schließen einen Podsol mit dominierendem Ae- Horizont am Oberhang (Standort 1) und einen Podsol mit mächtigem Bs-Horizont am Unterhang (Standort 2) ein (Abb. 2).

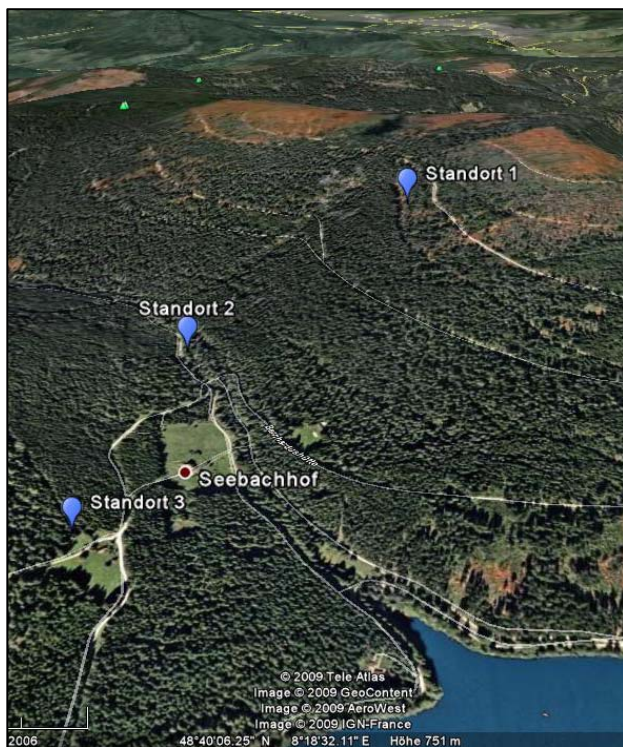


Abb.2: Untersuchungsgebiet im Nordschwarzwald (Google Earth, 2009).

An den Proben wurde die sequentielle Extraktion von Si in sieben Schritten durchgeführt. Beim ersten Schritt wurde die mobilste Phase mit 0,01M CaCl₂ (Boden:Lösung 1:5) 24h extrahiert. Die Proben wurden dabei auf einem Horizontalschüttler eine Minute pro Stunde geschüttelt, um den Abrieb von den Bodenpartikeln zu vermeiden. Unter gleichen Bedingungen wurde die adsorbierte Kieselsäure mit 0,01M Essigsäure (Boden:Lösung 1:10) extrahiert.

Die in Sesquioxen okkludierte Kieselsäure wurde mit Oxalatlösung (17,56 g (COOH)₂ 2H₂O + 28,4 g (COONH₄)₂ H₂O) am Licht nach 24h gewonnen (Schwertmann, 1964, modifiziert).

Im nächsten Schritt wurde eine heiße Extraktion (bei 85°C) mit H₂O₂ durchgeführt, um die an organische Substanz gebundene Kieselsäure zu bestimmen. Danach wurden die Proben in zwei Aliquote geteilt.

Aus dem ersten Aliquot wurden die Bio-Opale separiert (Madella et al. 1997, modifiziert). Die Proben wurden über Nacht mit NH₃ dispergiert und anschließend mit einem 63µm-Sieb nass gesiebt. Die Bio-Opale (aus der Fraktion < 63µm) wurden mit Natriumpolywolframat (ρ= 2,3 g cm⁻³) separiert.

Das Silizium aus Bio-Opal wurde mit 0,2M Natronlauge bei 24h permanentem Schütteln extrahiert.

Im zweiten Aliquot wurde der Anteil an gesamter amorpher Kieselsäure analysiert. Die Proben wurden hierzu mit 0,2M Natronlauge (Boden:Lösung 1:400) bei Raumtemperatur in drei Zeitschritten (5h, 24h und 48h) extrahiert.

Um die Menge an Si aus amorpher Kieselsäure zu bestimmen, wurden die Extraktionskurven abgebildet und die Si-Konzentrationen durch Extrapolation zur y-Achse abgeleitet (DeMaster, 1981, modifiziert). Der Si-Anteil aus minerogener amorpher Kieselsäure wurde berechnet, indem der Anteil Si aus dem biogenen amorphen Pool (erstes Aliquot) von dem des gesamten amorphen Pools (zweites Aliquot) subtrahiert wurde.

Zur Bestimmung des Gesamtsiliziums in den Proben wurde ein alkalischer Schmelzaufschluss mit einem Gemisch

aus 0,2 g Di-Lithiumtetraborat und 0,8 g Lithiummetaborat durchgeführt (DIN ISO 14869-2, 2003).

Die Messung von Si erfolgte mittels ICP-OES bei den Wellenlängen 250,690; 251,611 und 288,158 nm.

Ergebnisse und Diskussion

Die Menge an Si, die insgesamt bei der sequentiellen Extraktion extrahiert wird, überschreitet generell nicht 1-2% (Abb. 3). Dementsprechend stammen jeweils 98-99% Si aus primären und sekundären Silikaten.

Der Beitrag von Si aus der leicht löslichen und der adsorbierten Fraktion ist in beiden Bodenprofilen sehr gering (< 0,01%). Die Si-Menge aus der in Sesquioxiden okkludierten Kieselsäure zeigt in beiden Profilen sehr niedrige Werte in den oberen Horizonten und nimmt mit der Tiefe zu.

Die Si-Werte aus der biogenen amorphen Phase sind, wie erwartet, in den oberen Horizonten, relativ hoch.

Die an organische Substanz gebundene Kieselsäure und die minerogene amorphe Kieselsäure ergeben nach den Extraktionen die höchsten Si-Mengen.

Bei der Beschreibung von Si-Pools in Böden spielen Reliefsituation, Ausgangsgestein und der Entwicklungsgrad der Böden eine wichtige Rolle. Es ist deshalb vorgesehen, die entwickelte Methode auch an Bodenproben aus weiteren Standorten zu prüfen.

Literatur

Biermans, V., Baert, L. (1997): Selective extraction of amorphous Al, Fe and Si oxides using an alkaline Tiron solution. *Clay Minerals* 12, 127-135.

DeMaster, D.J. (1981): The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 1715-1732.

DIN ISO 14869-2 (2003) Soil quality- Dissolution for the determination of total element content- Part 2: Dissolution by alkaline fusion.

Foster, M.D. (1953): Geochemical studies of clay minerals 3. The determination of free silica and free alumina in montmorillonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 3, 143-154.

Holleman, A.F., Wiberg, N. (2007): Lehrbuch der anorganische Chemie - 102. de Gruyter, Berlin pp. 918.

Koning, E., Epping, E., Van Raaphorst, W. (2002): Determining biogenic silica in marine samples by tracking silicate and aluminium concentrations in

alkaline leaching solutions. *Aquatic Geochemistry* 8, 37-67.

Madella, M., Powers-Jones, A.H., Jones, M.K. (1997): A simple method of extraction of opal phytoliths from sediments using a non-toxic heavy liquid. *Journal of Archaeological Science* 25 (8), 801-803.

Sauer, D., Saccone, L., Conley, D.J., Herrmann, L., Sommer, M. (2006): Review of methodologies for extracting plant-available and amorphous Si from soils and aquatic sediments. *Biogeochemistry* 80 (1), 89-108

Schlichting, E., Blume, H.P., Stahr, K. (1995): *Bodenkundliches Praktikum (Soil Practical)*. Blackwell, Hamburg pp. 295.

Schwertmann, U. (1964): Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 105, 844-850.

Sommer, M., Halm, D., Geisinger, C.; Andruschkewitsch, I., Zarei, M., Stahr, K. (2001): Lateral podzolization in a sandstone catchment. *Geoderma* 103, 231-247.

Sommer M., D. Kaczorek, Y. Kuzyakov & J. Breuer (2006): Si pools and fluxes in soils and landscapes - a review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 169, 310-329

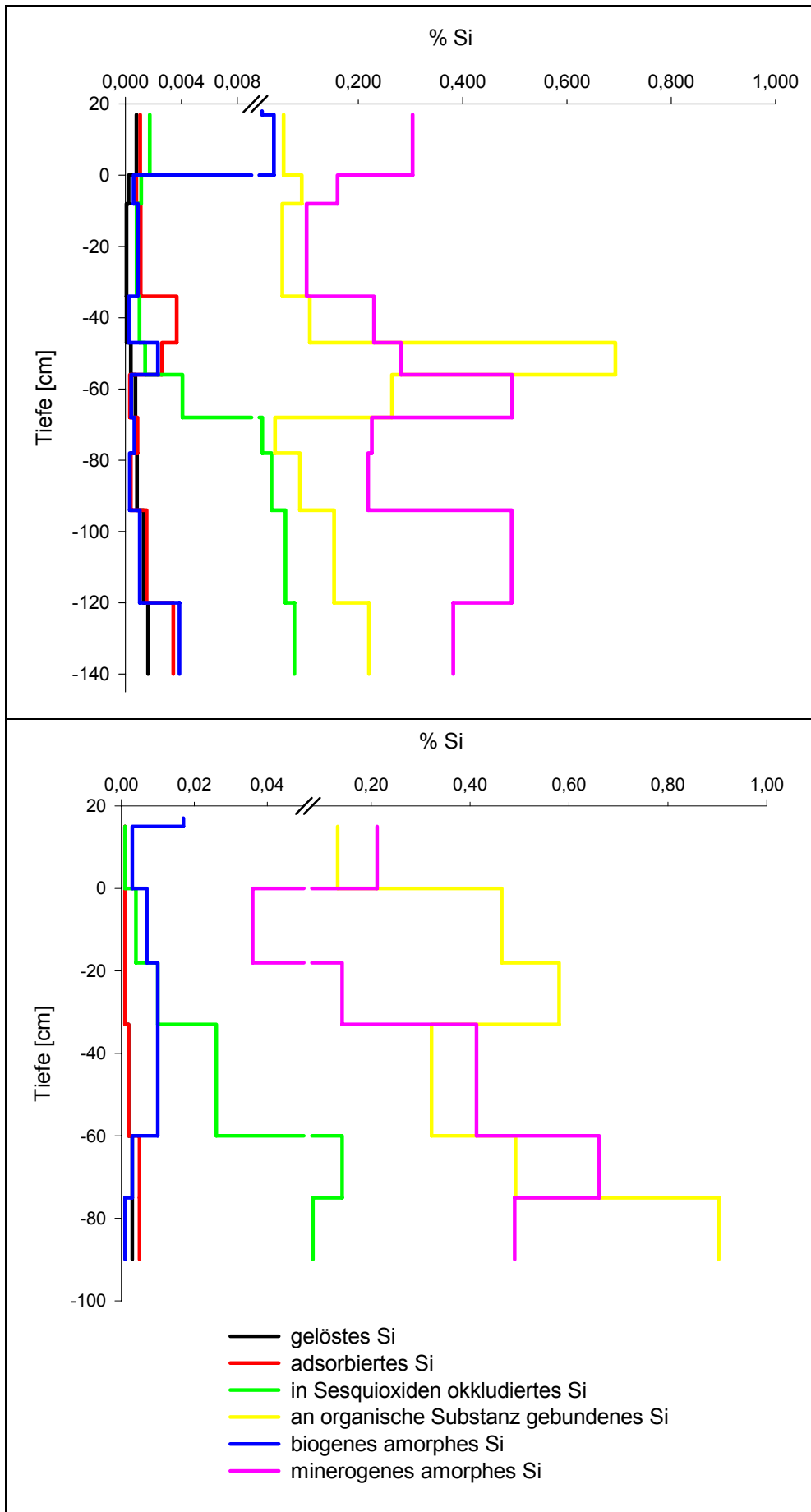


Abb.3: Tiefenfunktionen von Si (Masse-%) in verschiedenen Kieselsäurefraktionen nach der sequentiellen Extraktion; oben: Ae-Podsol (Standort 1), unten: Bs-Podsol (Standort 2).