



Doctoral Thesis

Die Böden am östlichen Abhang des Totalhorns (Davos, Schweiz) unter besonderer Berücksichtigung der Verlagerung von Chrom und Nickel mit einem Beitrag zur Synthese von chromhaltigen Eisenoxiden

Author(s):

Gasser, Ubald Georg

Publication Date:

1990

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000599565> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 9259

DIE BÖDEN AM ÖSTLICHEN ABHANG DES
TOTALPHORNS (DAVOS, SCHWEIZ) UNTER BE-
SONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER VER-
LAGERUNG VON CHROM UND NICKEL. MIT
EINEM BEITRAG ZUR SYNTHESE VON
CHROMHALTIGEN EISENOXIDEN.

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

UBALD GEORG GASSER
Dipl. Natw. ETH
geboren am 8. Juli 1957
von Zuchwil SO und Kammersrohr SO

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. Hans Sticher, Referent (ETH Zürich)
und
Prof. Dr. Udo Schwertmann, Korreferent (TU München)

München

1990

KURZFASSUNG

Dieses Projekt wurde mit Standorten eines subalpinen Ökosystems auf verschiedenen Ophiolithgesteinen bei Davos (Schweiz) durchgeführt. Lockergesteine, überwiegend aus Augitserpentiniten bestehend, jedoch auch rote Ophicalcite und Gemenge beider Gesteine bildeten in der Regel das Muttergestein der Böden. Das Relief übte durch seine oftmals enorme Steilheit einen nachhaltigen Einfluss auf die Bodenbildung aus. Deshalb waren erosionsbeeinflusste Böden verbreitet. Je nach Muttergestein, Relief, Vegetation und Alter trugen die Böden Rohhumus, Moder oder Mull. Rohhumus bildete sich auch auf Bach- und Hangschutt von Augitserpentin. Die konventionelle Klassifikation des Humuskörpers war teilweise problematisch und nicht immer anwendbar. Festgestellt wurden C-, AC- und OC-, sowie ABC- und OBC-Böden. Bleichhorizonte, welche auf Podsolierungsprozesse hindeuten würden, wurden nicht angetroffen.

Von Feinerde ausgewählter Profile wurden die Gesamtgehalte von C und N ermittelt, von Böden mit mehr als 6 Gew.-% C auch der Glühverlust. Rohhumus enthielt bis zu 50 % organisches C und wies bis zu 85 % Glühverlust auf. Feinerde verschiedener Böden wurde sequentiell mit Ammoniumacetat-EDTA (AAE) bei pH 4.65 und mit Dithionit-Citrat-Bicarbonat (DCB) bei pH 7 extrahiert. In den Extrakten wurden anschliessend die Elemente, als Mediane in $\mu\text{mol/g}$ (AAE; DCB) angegeben, bestimmt: Al (19; 44), Ca (10; -), Cr (0.2; 2.8), Fe (23; 370), Mg (68; 23), Mn (6.4; 2.9), Ni (1.4; 2.7) und Si (10; 71). Mittels Flussäureaufschluss wurden die Gesamtgehalte des mineralischen Anteils der Feinerde (Mediane in $\mu\text{mol/g}$) der Elemente Al (756), Ca (399), Cr (30), Fe (1400), K (61), Mg (6000), Mn (24) und Ni (29) gemessen. Relative Anteile von Gruppen chemischer Elemente an Extrakten und Gesamtgehalten wurden berechnet. Verschiedene physikalische Eigenschaften wie reelle und scheinbare Dichte der Feinerde, reelle Dichte des Skeletts, Porosität der Gesamtprobe und der Feinerde, sowie Skelettgewicht und -volumen wurden ermittelt. Die serpentinitische Feinerde wies

zwischen Glühverlust einerseits und reeller Dichte, reziproker scheinbarer Dichte und Gesamtkohlenstoff (org. C) andererseits lineare Beziehungen auf.

Sickerwässer wurden aus natürlich gelagerten und aus geschütteten Böden gewonnen und durch Filtration (0.45 μm) und Dialyse (10'000 d) in eine unfiltrierte (NF), eine filtrierte (F) und eine dialysierte (DY) Fraktion aufgeteilt. Die Elementgehalte der dialysierten Fraktion, welche in Klammern vermerkt sind (Cr, Mn, Ni und Ti in nmol/L, die übrigen in $\mu\text{mol/L}$), betragen für Cr (≤ 100), Mn (≤ 180), Ni (≤ 140) und Ti (< 40), sowie für Al (≤ 1), Ca (< 20), Fe (≤ 1), K (≤ 12), Mg (< 200) und Si (< 180). In der Fraktion F wurden weiter die Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat und in NF organischer und anorganischer Kohlenstoff bestimmt. Von der dialysierten Fraktion DY wurde angenommen, dass die darin enthaltenen Elemente in echter Lösung vorlagen. Die berechnete Ionenstärke der Wässer lag im Bereich zwischen 150 und 700 $\mu\text{mol/L}$. Durch Differenzbildung NF-F und F-DY wurden die grob-, bzw. die feinkolloidalen Anteile der betrachteten Elemente ermittelt. Dabei zeigte sich, dass die meisten Elemente sowohl kolloidal, als auch gelöst verlagert werden. Mit dem Computerprogramm SOILCHEM wurden Speziierungen von Sickerwasserinhaltsstoffen berechnet, wobei sich adequate Ergebnisse nur für echte Lösungen ergaben.

Ausgehend von Eisen(III)-Systemen wurden in Gegenwart von Cr synthetische Goethite hergestellt. Die gereinigten Minerale enthielten molare Cr-Anteile $\{\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Fe})\}$ bis zu rund 0.1. Röntgen- und IR-Aufnahmen ergaben lineare Beziehungen zwischen isomorphem Ersatz der Minerale und verschiedenen Eigenschaften der Kristalle wie Achsenlängen und Volumen der Elementarzellen. Der Einbau von Cr in die Struktur von Goethit konnte somit schlüssig nachgewiesen werden. Gegen die Auflösung mit Salzsäure erwiesen sich die Cr-Goethite als wesentlich resistenter als reine oder Al-Goethite. Cr wurde auch in die Struktur eines Hämatits eingebaut, der aus einem Cr-Goethit (10 Mol-% Cr) durch Erhitzen auf 900°C hergestellt worden war.

SUMMARY

This project was carried out in habitats within a sub-alpine ecosystem on different ultramafic rocks situated near Davos (Switzerland). Sedimented loose rocks, mainly augite-serpentinite, but also red ophicalcites and mixtures of both, were regularly present as bedrock of the soils. The relief, frequently steep, strongly influenced soil genesis, and therefore non-eroded soils occurred only exceptionally. Depending on bedrock, relief, vegetation and age, the soils contained mor or mull. Mor also developed on stream or slope deposits of augite-serpentinite. The conventional classification of soil organic matter was sometimes difficult to apply. In the soils, the roots of the plants often reached 80 cm of depth, but frequently the rooting was hampered by a high degree of stoniness. The soils reported were part of the following types: C-, AC-, OC-, ABC-, and OBC-soils. Spodic horizons were not found.

Fine earth was analysed for total amounts of C, and N, and, additionally, in case of a C-content ≥ 6 wt.-% also for loss on ignition. Mor contained up to 50 wt.-% C and lost up to 85 % of weight. Fine earth was extracted sequentially by ammonium-acetate-EDTA (AAE) at pH 4.65, and by dithionite-citrate-bicarbonate (DCB) at pH 7, and tested for the elements (in () median [$\mu\text{mol/g}$] of AAE; DCB) Al (19; 44), Ca (10; -), Cr (0.2; 2.8), Fe (23; 370), Mg (68; 23), Mn (6.4; 2.9), Ni (1.4; 2.7), and Si (10; 71). Some soils were digested in hydrofluoric acid and analysed for the elements (in () median [$\mu\text{mol/g}$]) Al (756), Ca (399), Cr (30), Fe (1400), K (61), Mg (6000), Mn (24), and Ni (29). Based on AAE, DCB, and total element content, different calculations were carried out. Some physical properties of the soils were determined too: bulk and particle density of fine earth, particle density of the stones, their weight and volume. In the case of fine earth linear correlations were noted between loss on ignition on the one hand, and particle density, specific volume, and total carbon on the other hand.

Gravitational waters were collected by lysimetry from undisturbed soils and from previously sieved soil columns. The samples were fractionated by filtration (0.45 μm) and dialysis (10'000 d) and divided into 3 groups: not filtered (NF), filtered (F), and dialysed (DY). The contents of the elements (in () dissolved concentrations: Cr, Mn, Ni, and Ti [nmol/L], and other elements [$\mu\text{mol/L}$]): Cr (≤ 100), Mn (≤ 180), Ni (≤ 140), Ti (< 40), Al and Fe (≤ 1), Ca (< 20), K (≤ 12), Mg (< 200), Mn, and Si (< 180) were determined. The F-fraction was tested also for the anions chloride, nitrate, and sulphate, and the NF-fraction for organic and inorganic carbon. The matter in the DY-fraction was considered to be dissolved. The calculated ionic strength ranged from 150 up to 700 $\mu\text{mol/L}$. By subtraction of NF-F, and F-DY, larger and finer colloids were distinguished. The results indicated that most of the considered elements migrated both in a dissolved and a colloidal manner. It was not possible to obtain pure solutions by means of filtration. Speciation of the matter in the water samples were computed by the programme SOILCHEM. For this purpose data of pure solutions were necessary.

Goethites containing up to about 10 mol% Cr were synthesized from Fe(III) systems. The structural incorporation of Cr was proven by a linear decrease in the unit cell edge lengths a, b, and c, and a corresponding decrease in the cell volume. The out-of-plane OH bending vibration increased from 793 to 800 cm^{-1} reflecting a decrease in the M-OH bond length. Cr was incorporated into a hematite when a 10% Cr-goethite was heated to 900°C.

RESUME

Ce projet a été réalisé dans un écosystème de la zone subalpine près de Davos (Suisse) sur différentes roches ophiolitiques. Les fragments rocheux de serpentinite à augite, d'ophicalcite rouge ou constitués à la fois des deux forment la roche-mère. En raison de la très forte déclivité favorisant l'érosion, le relief porta sérieusement atteinte à la formation du sol. L'humus, lorsqu'il apparaît, se présente sous forme d'humus brut, de moder, de mull suivant la roche-mère, le relief, la végétation, et l'âge du sol. De l'humus brut s'accumule également sur les débris de serpentinite à augite érodés ou balayés par les eaux du torrent. Une classification conventionnelle du type d'humus s'est avérée ardue, restreignant son application. Les sols sont des types C, AC, OC ainsi que des types ABC et OBC. Aucun horizon elluvial attestant des signes de podsolisation n'a été répertorié.

Les teneurs totales de C et N de la terre fine de certains profils ont été analysées ainsi que les pertes au feu pour les sols ayant plus de 6% (pds) de carbone. L'humus brut contient jusqu'à 50% de carbone organique, ses pertes au feu s'élevant jusqu'à 85%. Plusieurs extractions séquentielles ont été opérées avec de l'acétate d'ammonium + EDTA (AAE) pH 4.65, et du bicarbonate de dithionite de citrate (BDC) pH 7. Les extraits ont été déterminés; les médianes sont ici données en $\mu\text{mol/g}$ (AAE, BDC): Al (19; 44), Ca (10; -), Cr (0.2; 2.8), Fe (23; 370), Mg (68; 23), Mn (6.4; 2.9), Ni (1.4; 2.7), Si (10; 71). Les teneurs totales de la fraction minérale du sol ont été obtenues avec de l'acide fluorhydrique (médiane en $\mu\text{mol/g}$) Al (256), Ca (399), Cr (30), Fe (1400), K (61), Mg (6000), Mn (24), Ni (29). Les parts de différents groupes d'éléments chimiques ont été calculés à partir des extraits et des teneurs totales.

L'eau d'infiltration a été captée sur des sols non perturbés et sur des sols versés. L'eau a été filtrée (0.45 μm) et dialysée (10000 d). Trois fractions ont été retenues, une fraction non filtrée (NF), une fraction filtrée (F), et

une fraction dialysée (DY). Les teneurs en éléments de la fraction dialysée sont données en nmol/L, ceci pour le Cr; Mn, Ni, Ti et en $\mu\text{mol/L}$ pour les autres éléments soit Cr (≤ 100), Mn (≤ 180), Ni (≤ 140) et Ti (≤ 40), ainsi que pour l'Al (≤ 1), Ca (< 20), Fe (≤ 1), K (≤ 12), Mg (< 200) et Si (< 180). Dans la fraction F, les anions de chlorure, nitrate et sulfate et dans la fraction NF, le carbone organique et anorganique ont été également déterminés. Les éléments de la fraction dialysée sont supposés se trouver sous leur forme solubilisée. La force ionique calculée des eaux varie entre 150 et 700 $\mu\text{mol/L}$. Les fractions colloïdales grossières et fines ont été départagées en effectuant respectivement les différences NF-F et F-DY. Il ressort que les éléments migrent aussi bien sous forme colloïdale que sous forme solubilisée. Une spéciation des eaux d'infiltration a été calculée avec le programme SOILCHEM. Des résultats adéquats n'ont été observés que pour la fraction solubilisée.

A partir du système Fe(III) du goethite synthétique a été obtenu en présence du chrome. Les minéraux épurés renfermèrent une proportion de chrome (Cr/Cr+Fe) allant jusqu'à 0.1. Des spectres aux rayons X et à l'infrarouge révélèrent des relations linéaires entre l'échange isomorphe des minéraux et plusieurs de leurs propriétés telles les longueurs des arêtes et le volume des mailles élémentaires. L'insertion du chrome dans la structure du Goethite a pu être vérifiée de manière concluante. La goethite munie de chrome se montre plus résistante à la solubilisation par l'acide chlorhydrique que de la goethite pure ou renfermant de l'aluminium. Du chrome a été inséré dans la structure d'un hématite à partir d'un goethite contenant du chrome (10% mole) et chauffé à 900 °C.