



Doctoral Thesis

**Spurenelemente in Böden unter besonderer Berücksichtigung von Molybdän
eine Untersuchung mittels katalytischer Adsorptionspolarographie und Plasma-Massenspektrometrie**

Author(s):

Brechbühl, Markus

Publication Date:

1997

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001772769> →

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](#).

B. Magyar

Diss. ETH Nr. 12077

6. Mai 1997

**Spurenelemente in Böden unter besonderer
Berücksichtigung von Molybdän:
Eine Untersuchung mittels
katalytischer Adsorptionsspektroskopie und
Plasma-Massenspektrometrie**

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

vorgelegt von
MARKUS BRECHBÜHL
dipl. Chem. ETH
geboren am 14. September 1964
von Trubschachen BE

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. B. Magyar, Referent
Prof. Dr. H. Sticher, Korreferent

Zürich 1997
Zentralstelle der Studentenschaft

Zusammenfassung

Für die direkte Molybdänbestimmung in Bodenwasser und Bodenaufschlüssen von Boraxschmelzen konnte die katalytische Adsorptionpolarographie (CA-POL) von Mo(VI) nach Komplexbildung mit 7-Nitro-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure und die Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) eingesetzt werden. Mit der CA-POL konnten dank der hohen Präzision im Konzentrationsbereich unterhalb 100 ng/L kleine Konzentrationsänderungen von Mo zuverlässig erfasst werden. Im Bodenwasser betrug die praktische Nachweisgrenze 2.5 ng/L und in den Aufschlüssen 20 ng/L. Die ICP-MS bewährte sich als Methode zur Durchführung halbquantitativer und quantitativer Multi-elementanalysen mit tiefen Nachweisgrenzen von 10 bis 100 ng/L. Dank dem grossen dynamischen Messbereich dieser Methode konnten im Bodenwasser neben Molybdän weitere 17 und in den Aufschlüssen weitere 38 Haupt- und Spurenelemente simultan bestimmt werden. Durch den kombinierten Einsatz dieser Methoden wurden neue Erkenntnisse über Verteilung und Transport besonders von Molybdän in Böden gewonnen.

In zwei afrikanischen Oxisolprofilen aus Mali wurden die grössten Mo-Konzentrationen (8.3 und 7.6 µg/g) in einer für diese Böden typischen Eisenkruste gefunden. Unterhalb der Eisenkruste nahm der Mo-Gehalt jeweils mit der Tiefe ab. An der Bodenoberfläche verarmte Molybdän aufgrund der Verfrachtung der molybdänhaltenden Pflanzenüberreste durch Wind (2.2 und 4.3 µg/g). In beiden Böden wurden über das ganze Profil Korrelationen zwischen Mo- und Fe-Gehalt mit Koeffizienten r von 0.97 und 0.77 gefunden. Ebenfalls konnte eine Fraktionierung zwischen leichten und schweren Seltenen Erden (LREE und HREE) festgestellt werden. Die LREE reichern sich dabei gegenüber den HREE mit der Tiefe an. In einem Profil wurde eine typische Ce-Anomalie gefunden. Weder Zirkon noch Magnetit konnten aufgrund zu geringer Homogenität in den Profilen als Tracer für die Abschätzung der Verwitterungsintensität verwendet werden.

In 22 Oberböden verschiedener Schweizer Bodentypen konnte eine lineare Beziehung zwischen Mo-Gesamtgehalt und Glühverlust gefunden werden. Bei Glühverlusten bis maximal 50% lagen die Mo-Gehalte zwischen 0.28 und 1.88 µg/g und der Korrelationskoeffizient r betrug 0.73. Dies ist ein Indiz für die direkte Abhängigkeit des Mo-Gehaltes vom organischen Anteil eines Oberbodens. Weitere Korrelationen des Mo-Gehaltes mit Muttergesteinstyp oder pH-Wert waren nicht festzustellen.

Mit 2 M Salpetersäure konnten aus 12 Oberböden zwischen 50% bis 68% der effektiven Totalgehalte der Elemente Ca, Cu, Co, Fe, Mn und Ni extrahiert werden. Al und Cr wurden zu 19% und 27% sowie Pb zu 85% eluiert.

In den verschiedenen Oberböden konnte aufgrund der Muttergesteine deutlich andere Lanthanoidengehalte nachgewiesen werden. Innerhalb eines einzelnen Oberbodens stehen diese Elementgehalte in charakteristischen Verhältnissen zueinander. Diese sind in allen untersuchten Oberböden gleich, was auf ähnliche Bodenbildungsprozesse im ganzen Schweizerraum hindeutet.

In einem Tessiner Kryptopodzol-Profil konnte in den Feinerden eine Korrelation des Mo-Gehaltes mit dem des P und Cu mit Koeffizienten r von 0.98 und 0.90 gefunden werden. Der Mo-Gehalt nahm vom Oberboden bis in eine Tiefe von 1 m von 2.6 auf 2.1 $\mu\text{g/g}$ ab und wies einen Korrelationskoeffizienten r mit dem Glühverlust als mögliches Mass für den organischen Anteil von 0.96 auf. Die Seltenen Erden zeigten alle einen identischen zunehmenden Gehaltsverlauf mit der Tiefe. Fraktionierungen und Anomalien konnten keine gefunden werden. Für Blei konnte eine starke Fixierung und Anreicherung im Oberboden festgestellt werden.

Im Bodenwasser konnten die höchsten Mo-Gehalte bis 380 pg/g im Oberboden in Perioden geringer Niederschläge gemessen werden. In den tieferliegenden Horizonten war der Mo-Gehalt einheitlich zwischen 10 bis 55 pg/g und zeigte nur eine Abhängigkeit zum pH-Wert des Bodenwassers. Für die Seltenen Erden, Al, Ca und Nitrat konnten horizontverschiedene Gehalte mit saisonal bedingten Maximas und somit unterschiedlichen Mobilitäten gefunden werden. Zn, Sn und Pb zeigten besonders im Oberbodenwasser eine hohe Mobilität.

Summary

For the direct determination of molybdenum in soil solutions and acid dissolutions of sodium tetraborate fusions the following two methods are used: catalytic adsorption polarography (CA-POL) of Mo(VI) after formation of a chelate complex with 7-nitro-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Due to the high precision of CA-POL in the concentration range below 100 ng/L small concentration changes of Mo could be measured accurately. The detection limit for Mo was 2.5 ng/L in soil solutions and 20 ng/L in digestion solutions. An important advantage of ICP-MS is its capability for semiquantitative and quantitative multielement analysis with low detection limits of 10 to 100 ng/L. The large dynamic range of this method was useful to determine Mo and 17 additional elements in soil solutions and 38 main and trace elements in acid dissolutions of borax fusions simultaneously. The combined application of these methods helped to understand the distribution and transport mechanisms of Mo in soils.

In two African Oxisol profiles of Mali the largest Mo concentrations (8.3 and 7.6 $\mu\text{g/g}$) were found in an iron crust, which is typical for these kinds of soils. Underneath the iron crust the content of Mo decreased with depth. On the surface of the soils Mo concentrations is smaller (2.2 and 4.3 $\mu\text{g/g}$) due to wind that transports the remains of Mo-rich plants. In both soils a correlation between Mo and Fe content was found for the whole profile with correlation coefficients r of 0.97 and 0.77. In addition, a fractionation between light and heavy rare earth elements (LREE and HREE) was found. With increasing depth LREE showed an enrichment relative to HREE. In one profile a typical Cerium anomaly was found. Neither Zirkon nor Magnetite could be used as a tracer for the estimation of weathering intensity because of insufficient homogeneity in the profiles.

In 22 topsoils of different Swiss soil types a linear relationship was found between the total content of Mo and the loss on ignition. For a loss on ignition of maximal 50% the Mo contents were between 0.28 and 1.88 $\mu\text{g/g}$ and the correlation coefficient r was 0.73. This indicates a direct dependency of the Mo concentration from the organic content of a topsoil. No further correlation was found between the Mo content and any parent rock type or pH value.

Between 50% and 68% of the effective total content of the elements Ca, Cu, Co, Fe, Mn and Ni could be extracted with 2 M nitric acid from 12 topsoils. Al, Cr and Pb could be eluated with an efficiency of 19%, 27% and 85% respectively.

Other lanthanide contents could be found clearly in the topsoils based on different parent materials. Within a single topsoil the distribution of these elements

showed a characteristic pattern. It was the same for all investigated topsoils, which indicates similar formation processes in the whole Swiss region.

In the < 2 mm soils of a cryptopodzolic soil profil in the southern Alps of Switzerland a correlation between the Mo content and the content of both P and Cu was found with a correlation coefficient r of 0.98 and 0.90. The Mo content decreased from the topsoil to a depth of 1 m from 2.6 to 2.1 $\mu\text{g/g}$. The correlation coefficient r with the loss on ignition was 0.96, where that loss was a possible measure for the organic content. The rare earth elements all showed an identical increase in content depending on the depth. No fractionation or anomaly could be found. Lead showed a strong fixation and enrichment in the topsoil.

In soil solutions the highest Mo contents up to 380 pg/g were measured in topsoil during periods of spare precipitation. In deeper horizons the Mo content (between 15 and 55 pg/g) was uniformly distributed and there was only a dependence of the pH value of the soil solution. For the rare earth elements, Al, Ca and nitrate, different contents in the horizons were found with seasonal maxima and therefore different mobilities. Zn, Sn and Pb showed a high mobility especially in the topsoil solution.