

## 3. Probenvorbereitung

### 3.4 Entfernung des Carbonats

*Rhena Schumann, Dana Zimmer*

Sind insbesondere in Boden- und Sedimentproben, die mit Königswasser aufgeschlossen werden sollen, mehr als 1 bis 2 % Carbonat vorhanden, sollte dieses vor dem Aufschluss zerstört werden, da ansonsten bei Zugabe der konz. HCl das Carbonat zu CO<sub>2</sub> zersetzt wird und mit der Probe hochsprudeln kann, im schlimmsten Fall über den Gefäßrand hinweg. Bei carbonathaltigen Proben ist daher vorher zu testen, wie sie sich bei Zugabe von konz. HCl verhalten; ein geringfügiges Aufsprudeln im Gefäß kann akzeptabel sein.

Werden aufgrund der Wiederholungen mehrere Gramm Material benötigt, kann wie bei der Carbonatzerstörung für die Körnungsanalyse vorgegangen werden (DIN ISO 11277). Für kleine Probenmengen (mg) ist die Carbonatzerstörung nach Harris et al. (2001) eher geeignet. Sie wurde in den Laboren der Bodenkunde und Biologie aber bisher noch nicht getestet. Die Einwaage für die Probe muss aus der Carbonatkonzentration abgeschätzt werden, da das Carbonat als CO<sub>2</sub> verloren geht und noch ausreichend Material für den Aufschluss zur Verfügung stehen muss. Bei Bodenproben, die ca. 50 % Carbonat enthielten und für die Körnungsanalyse vorbereitet werden sollten, hat das Verfahren (DIN ISO 11277) so nicht funktioniert, da auch nach mehreren Tagen mit wiederholter HCl-Zugabe immer noch massiv CO<sub>2</sub>-Bläschen gebildet wurden und der Versuch daher abgebrochen wurde. Für Sedimentproben mit höheren Anteilen von organischer Substanz und Carbonat, die ggf. sowieso verascht werden sollen, kann auch die Zersetzung des Carbonats durch Temperaturen zwischen 900 und 1000 °C in Erwägung gezogen werden. Die drei im Folgenden aufgeführten Methoden zur Carbonatzerstörung vor einem Gesamtaufschluss und P-Bestimmung wurden bisher nicht in den Laboren durchgeführt. Die Methoden müssen also evtl. angepasst werden.

## Carbonatzerstörung mittels Säurewaschung angelehnt an DIN ISO 11277 für größere Probenmenge (bis ca. 50 g)

### ► Vorgehen:

- lufttrockenen Boden < 2 mm und gemörsert in ein Becherglas einwiegen, Einwaage notieren
- Schutzkleidung (Kittel, Handschuhe, Brille) anlegen
- das Becherglas mit den Boden unter dem Abzug stellen und ~10 % HCl (etwa 3 Teile Wasser + 1 Teil konz. HCl, entspricht etwa 3 M HCl) im Überschuss dazu geben, sodass eine Suspension entsteht
- mit dem Glasstab immer wieder umrühren bis keine CO<sub>2</sub>-Bläschen mehr ausgetrieben werden (normalerweise ca. 30 bis 60 min)
- erneut einige ml HCl zugeben, umrühren und beobachten
- den Vorgang so lange wiederholen bis keine sichtbaren Bläschen mehr gebildet werden
- Filterpapier wiegen, wenn der Filterkuchen darin getrocknet werden soll (sh. unten)
- unter dem Abzug eine Filtrierhilfe aufbauen: Trichter + Filter über einem großen Becherglas platzieren
- die Bodenproben quantitativ in den Filter überführen, mit Reinstwasser (RW) das Becherglas in den Filter nachspülen bis kein Boden mehr im Becherglas ist
- darauf achten, dass das Becherglas zum Auffangen des Filtrats nicht überläuft
- einige ml HCl auf die Bodenprobe geben
- nachdem ein Teil filtriert ist, einen kleinen Teil des Filtrats im Reagenzglas auffangen, Vorsicht Säure!
- einige Tropfen gesättigtes NH<sub>4</sub>-Oxalat ins Reagenzglas tropfen
- schauen, ob Ca-Oxalat als weiße Trübung ausfällt, falls ja,
- nach dem vollständigen Durchlaufen des HCl, neues HCl auf den Filterkuchen geben und den Test mit dem NH<sub>4</sub>-Oxalat wiederholen bis keine Trübung (weiße Schlieren) mehr auftritt
- Filterkuchen min. 2 Mal mit RW nachspülen, bis das Filtrat hell ist
- entweder Filterkuchen im Filter trocknen (60 °C im Trockenschrank) und auswiegen, dabei die Masse des Filterpapiers berücksichtigen, *oder*
- Filterkuchen aus dem Filter mit RW in ein gewogenes Becherglas spülen, Boden trocken (60 °C im Trockenschrank) und dann auswiegen
- die Differenz zwischen der Einwaage vor der Carbonatzerstörung und nach der Carbonatzerstörung ist die Menge des als CO<sub>2</sub> verlorengegangenen Carbonats
- die Massendifferenz ist bei der Berechnung der Elementkonzentrationen nach Aufschluss zu berücksichtigen

Es ist unbekannt, welche Mengen P mit dem HCl möglicherweise ausgewaschen werden. Daher sollte eine P-Bestimmung im HCl-Filtrat durchgeführt werden. Alternativ könnte die HCl auch auf einem Heizbad unter dem Abzug verdunstet werden.

Nach DIN ISO 11277 werden 4 ml 1 M HCl (entspricht etwa 3 % HCl) für jedes % Carbonat benötigt plus einen Säureüberschuss von 25 %. Dem Boden werden etwa 250 ml Reinstwasser zugesetzt und dann wird die HCl zugegeben und die Suspension wird 15 min oder bis zum Abklingen der Reaktion (keine Bläschenbildung) bei 80 °C auf einem Sandbad oder einer Wärmeplatte erhitzt und von Zeit zu Zeit umgerührt.

Alternativ kann für kleine Probenmengen auch die Methoden nach Harris et al. (2001) zur Carbonatzerstörung mittels HCl-Dämpfe angewandt werden.

### **Carbonatzerstörung nach Harris et al. (2001) mittels HCl-Verdampfung für kleine Probenmenge (~30 mg)**

#### ▶ **Vorgehen:**

- ▶ 30 mg ofengetrocknete und gemahlene Bodenprobe in Ag-Folienkapseln (8-5 mm; Schiffchen) einwiegen, keine Sn-Kapseln nehmen, da sie durch die HCl-Dämpfe angegriffen werden
- ▶ die Kapseln offen in Mikrotiterplatten setzen und etwa 50 µl RW zugeben, um den Boden etwa auf Feldkapazität anzufeuchten
- ▶ die Mikrotiterplatte(n) in einen 5-Liter-Vakuum-Exsikkator setzen
- ▶ den Exsikkator unter den Abzug stellen
- ▶ Schutzkleidung (Kittel, Handschuhe, Brille) anlegen
- ▶ ein 150 ml Becherglas mit 100 ml konz. HCl (12 M) in den Exsikkator setzen
- ▶ den Exsikkator verschließen und die Bodenproben ca. 6 h mit HCl fumigieren
- ▶ den Exsikkator unter dem Abzug öffnen; Vorsicht Säuredämpfe!
- ▶ die Schiffchen mit den Bodenproben entfernen und bei 60 °C im Trockenschrank für ca. 4 h trocknen
- ▶ Dhillon et al. (2015) empfiehlt eine Trocknung der Bodenproben bei 105 °C für 16 h, um alle HCl-Reste zu entfernen und Korrosionen am C-Analysator zu vermeiden; wenn die Proben mit Königswasser aufgeschlossen werden sollen, ist dies unnötig
- ▶ Proben zurückwiegen und die Massendifferenz bei der Bestimmung der Elementkonzentration berücksichtigen

### **Carbonatzerstörung durch Zersetzung mittels Erhitzung auf etwa 1000 °C**

Laut Sicherheitsdatenblättern hat  $\text{CaCO}_3$  eine Zersetzungstemperatur von 825 °C. Peters und Wiedemann (1959) und Narsimhan (1961) geben an, dass eine verstärkte Zersetzung bei etwa > 890 °C einsetzt.  $\text{CaCO}_3$  zerfällt

dann zu CaO und CO<sub>2</sub>. Beim Kalkbrennen werden Temperaturen von etwa 1200 °C erzeugt, um aus CaCO<sub>3</sub> das CaO herzustellen. Die Zersetzungstemperatur für MgCO<sub>3</sub> liegt bei etwa 550 °C (Liu et al. 2011, Sawada et al. 1979); in Sicherheitsdatenblättern wird es mit > 350 °C angegeben.

CaCO<sub>3</sub> und MgCO<sub>3</sub> sind die häufigsten Carbonate in Böden. Eine Erhitzung von Bodenproben auf > 900-1000 °C verursacht also auch die Zersetzung der Carbonate, sodass derartige Proben dann als carbonatfreie Proben analysiert werden könnten.

In den Laboren der Biologischen Station Zingst befindet sich ein Muffelofen, der zur Veraschung von Bodenproben bei 550 °C genutzt wird, aber auch Temperaturen von 1000 °C erzeugen kann. Insbesondere für Proben mit hohen Anteilen an organischer Substanz und Carbonaten kann also die Nutzung der Zerstörung der organischen Substanz und des Carbonats durch hohe Temperaturen in Erwägung gezogen werden. Nach Wang et al. (2011) könnte für Sedimentproben (mit Ausnahme mariner Sedimente) eine schrittweise Erhitzung erst auf 500 °C (mit Auswaage) für 12 h und anschließend auf 800 °C für 12 h (mit erneuter Auswaage) durchgeführt werden, um im Vorfeld des Gesamtaufschlusses der Proben nicht nur die Probe zu veraschen und das Carbonat zu entfernen, sondern gleichzeitig die Anteile der organischen Substanz und des Carbonats abzuschätzen. Für marine Sedimente werden von Wang et al. (2011) 550 °C für 12 h oder 500 °C für 15 h zur Bestimmung der organischen Substanz empfohlen. Nach Burlakovs et al. (2015), Heiri et al. (2001) und Santisteban et al. (2004) empfehlen sich folgende Temperaturen: 105 °C (12 bis 24 h) zur Bestimmung der Gipskonzentration, 550 °C (für 4 h) für die organische Substanz und 900 °C (für 2 h) für die Carbonate.

Die Probenasche wird im Anschluss genutzt, um beispielsweise mit saurem Persulfat oder Königswasser die Probe aufzuschließen und die P-Konzentration zu bestimmen. Sollen diese Methoden mit gleichzeitiger Bestimmung des organischen und des carbonatischen C angewandt werden (nicht nur Veraschung und Carbonatzerstörung), sind folgende Punkte zu beachten:

- ▶ Kristallwasser aus Tonmineralen wird bei Temperaturen um etwa 500 °C ausgetrieben (z. B. Dean 1974, Grim 1953, Santisteban et al. 2004)
- ▶ Gips, Sulfidminerale, Metall-Oxihydroxide können oxidiert und/oder dehydriert werden (z. B. Ralska-Jasiewiczowa et al. 2003)
- ▶ Bei Temperaturen zwischen 425 °C und 520 °C werden Minerale wie Siderite (FeCO<sub>3</sub>), Magnesite (MgCO<sub>3</sub>), Rhodochrosite (MnCO<sub>3</sub>) und Dolomit (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) zersetzt (z. B. Duval 1963, Brauer und Negendank 1993, Ralska-Jasiewiczowa et al. 2003, Weliky et al. 1983)

- ▶ Goethite (FeOOH) wird bei Temperaturen zwischen 280 °C und 400 °C dehydriert und zu Hämatit umgewandelt (Derie et al. 1976, Prasad et al. 2006, Schwertmann 1959)
- ▶ Gibbsite (Al(OH)<sub>3</sub>) verliert bei Temperaturen um 300 °C Wasser (Davies 1974)
- ▶ damit wird generell die Mineralogie der Proben massiv verändert

In Abhängigkeit von der Mineralogie der Probe (z. B. Ton-%, sonstige Carbonate, Fe-(hydr)oxide) ist also die parallele Bestimmung der Konzentration der organischen Substanz und des Carbonats während der Veraschung bzw. Carbonatzerstörung unter Umständen mit Fehlern behaftet.

Es empfehlen sich zur alleinigen Veraschung und Carbonatzerstörung Temperaturen von 900 bis 1000 °C für 4 h. Die Proben werden dazu in entsprechende Porzellantiegel (Leergewicht bestimmen) eingewogen und im Muffelofen für 4 h geglüht. Anschließend werden die aschehaltigen Tiegel gewogen und das Tiegelleergewicht wird vom Gesamtauswaagegewicht subtrahiert. Die Differenz zwischen Probeneinwaage und -auswaage ergibt den Massenverlust, welcher beim Aufschluss und der anschließenden Bestimmung der P-Konzentrationen in der Sedimentprobe berücksichtigt werden muss.

## Literatur

- Brauer, A, Negendank, JFW (1993) Paleoenvironmental reconstruction of the Late- and Postglacial sedimentary record of Lake Weinfelder Maar. Lect Notes Earth Sci 49, 223-235, DOI: [10.1007/BFb0117599](https://doi.org/10.1007/BFb0117599)
- Burlakovs, J, Ozola, R, Kostjukovs, J, Kļaviņš, I, Purmalis, O, Kļaviņš, M (2015) Properties of the jurassic clayey deposits of southwestern Latvia and northern Lithuania. Mater Sci Appl Chem. DOI: [10.1515/msac-2015-0001](https://doi.org/10.1515/msac-2015-0001)
- Davies, B. E. (1974). Loss on ignition as an estimate of soil organic matter. Soil Sci Soc Am Pro 38, 150-151, DOI: [10.2136/sssaj1974.03615995003800010046x](https://doi.org/10.2136/sssaj1974.03615995003800010046x)
- Dean Jr, WE (1974) Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. J Sediment Petrol 44, 242-248, DOI: [10.1306/74D729D2-2B21-11D7-8648000102C1865D](https://doi.org/10.1306/74D729D2-2B21-11D7-8648000102C1865D)
- Derie R, Ghodsi M, Calvo-Roche C (1976) DTA study of the dehydration of synthetic goethite  $\alpha$ FeOOH. J Thermal Anal 9: 435-440, DOI: [10.1007/BF01909409](https://doi.org/10.1007/BF01909409)
- Dhillon, GS, Amichev, BY, de Freitas, R, Van Rees, K (2015) Accurate and precise measurement of organic carbon content in carbonate-rich soils.

- Commun Soil Sci Plant Anal 46, 2707-2720, DOI: [10.1080/00103624.2015.1089271](https://doi.org/10.1080/00103624.2015.1089271)
- DIN ISO 11277 Bodenbeschaffenheit – Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Mineralböden – Verfahren mittels Siebung und Sedimentation, DOI: [10.31030/9283499](https://doi.org/10.31030/9283499)
- Duval, C (1963) Inorganic thermogravimetric analyses. Elsevier Publishing, Amsterdam-London-New York, 2. Auflage, DOI: [10.1126/science.141.3586.1169-b](https://doi.org/10.1126/science.141.3586.1169-b)
- Grim, RE (1953) Kapitel 9 Dehydration, Rehydration and the changing taking place on heating. In Clay Mineralogy, S. 190-249
- Harris, D, Horwath, WR, van Kessel, C (2001) Acid fumigation of soils to remove carbonates prior to total organic carbon or carbon-13 isotopic analysis. Soil Sci Soc Am J 65, 1853–1856, DOI: [10.2136/sssaj2001.1853](https://doi.org/10.2136/sssaj2001.1853)
- Liu, XW, Feng, YL, Li, HR (2011) Preparation of basic magnesium carbonate and its thermal decomposition kinetics in air. J Cent South Univ Technol 18, 1865–1870, DOI: [10.1007/s11771-011-0915-z](https://doi.org/10.1007/s11771-011-0915-z)
- Narsimhan, G (1961) Thermal decomposition of calcium carbonate. Chem Eng Sci 16, 7-20, DOI: [10.1016/0009-2509\(61\)87002-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(61)87002-4)
- Peters, H und Wiedemann, HG (1959) Untersuchung des thermischen Zerfalls von Calciumoxalat und Calciumcarbonat auf einer Thermowaage hoher Genauigkeit. Z anorg. allg. Chem. 298, S. 142-151, DOI: [10.1002/zaac.19593000305](https://doi.org/10.1002/zaac.19593000305)
- Prasad, PSR, Shiva Prasad, K, Krishna Chaitanya, V, Babua EVSSK, Sreedhar, B, Ramana Murthy, S (2006) In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite. J Asian Earth Sci 27, 503-511, DOI: [10.1016/j.jseaes.2005.05.005](https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2005.05.005)
- Ralska-Jasiewiczowa, M, Goslar, T, Różński, K, Wacnik, A, Czernik, J, Chróst, L (2003) Very fast environmental changes at the Pleistocene/Holocene boundary, recorded in laminated sediments of Lake Gościaż, Poland. Palaeogeogr Palaeoclim Palaeoecol 193, 225–247, DOI: [10.1016/S0031-0182\(03\)00227-X](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(03)00227-X)
- Santisteban, JI, Mediavilla, R, López Pamo, Dabrio, CJ, Ruiz Zapata, MB, Gil García, MJ, Castaño, S, Martínez-Alfaro, PE (2004) Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments? J Paleolimnol, 32, 287-299, DOI: [10.1023/B:JOPL.0000042999.30131.5b](https://doi.org/10.1023/B:JOPL.0000042999.30131.5b)
- Sawada, Y, Yamaguchi, J, Sakurai, O, Uematsu, K, Mizutani, N, Kato, M (1979) Thermal decomposition of basic magnesium carbonates under high-pressure gas atmosphere. Thermochim Acta 32, 277-291, DOI: [10.1016/0040-6031\(79\)85115-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(79)85115-1)
- Schwertmann, U (1959) Die fraktionierte Extraktion der freien Eisenoxyde in Boden, ihre mineralogischen Formen und ihre Entstehungsweisen. J Plant Nutr Soil Sci 84, 194-204, DOI: [10.1002/jpln.19590840131](https://doi.org/10.1002/jpln.19590840131)

- Wang, Q, Li, Y, Wang, Y (2011) Optimizing the weight loss-on-ignition methodology to quantify organic and carbonate carbon of sediments from diverse sources. Environ Monit Assess 174, 241–257, DOI: [10.1007/s10661-010-1454-z](https://doi.org/10.1007/s10661-010-1454-z)
- Weliky, K, Suess, E, Ungerer, CA, Muller, PJ, Fischer, K (1983) Problems with accurate carbon measurement in marine sediments and particulate matter in seawater: A new approach. Limnol Oceanogr 28, 1252–1259, DOI: [10.4319/lo.1983.28.6.1252](https://doi.org/10.4319/lo.1983.28.6.1252)

**For citation:** Schumann R, Zimmer D (*year of download*) Kapitel 3.4 Entfernung des Carbonats (Version 1.0) in Zimmer D, Baumann K, Berthold M, Schumann R: Handbuch zur Auswahl der Aufschluss- und Bestimmungsverfahren für Gesamtphosphor in Umweltproben. DOI: 10.12754/misc-2018-0001