

Bodenbildungsprozess: Podsolierung

Podsole aus Granit, Fichtelgebirge



O

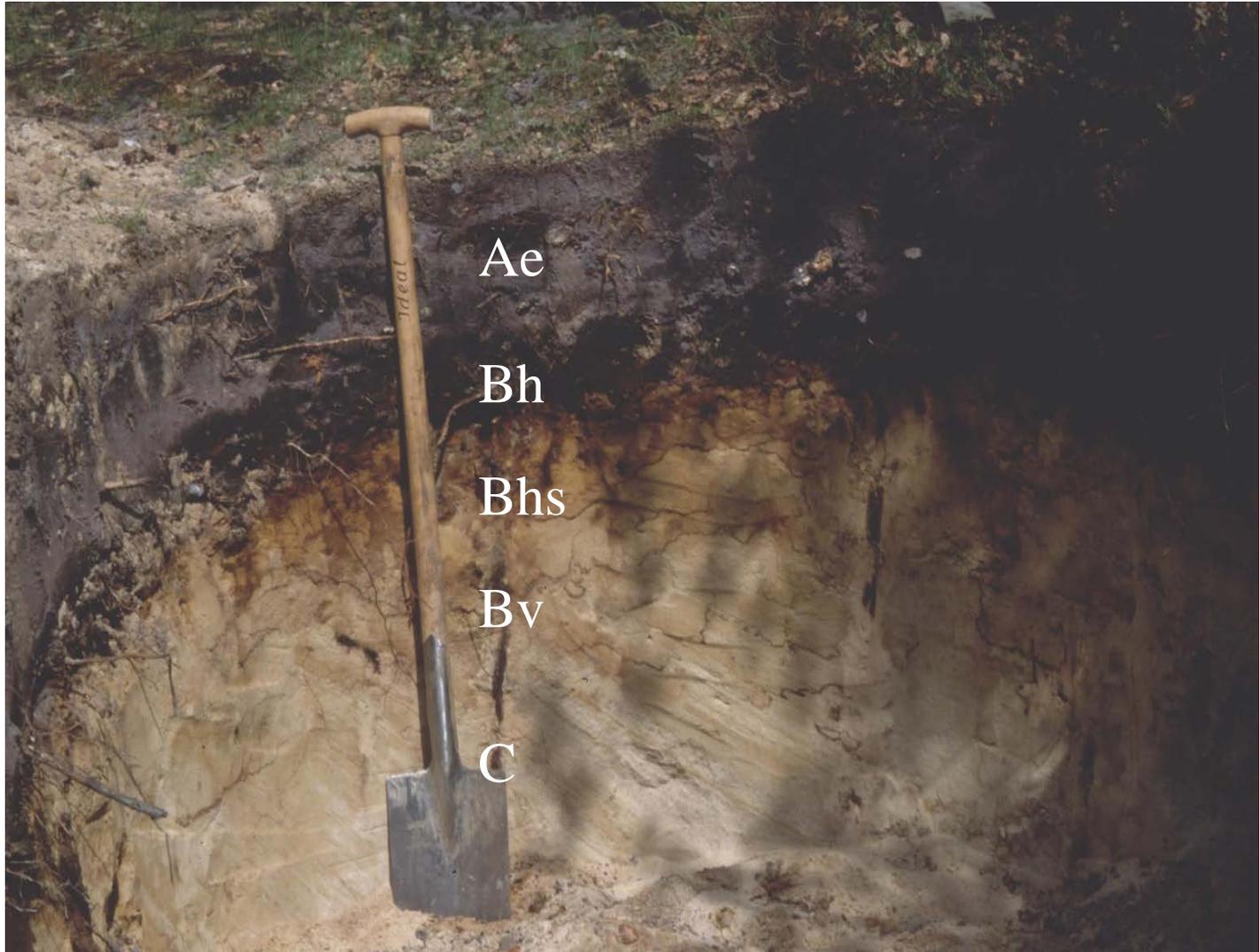
Ae

Bhs

Bs

Bv

Podsol aus Flugsand, Niedersachsen





Bodenbildungsprozess: Podsolierung

Mechanismen:

- 1: Gelöste Organische Substanz (DOM) aus der Humusaufgabe infiltriert den Mineralboden
- 2: DOM komplexiert Al und Fe aus Hydroxiden im Oberboden
- 3: DOM-Al-Fe Komplexe werden in den Unterboden transportiert und fallen dort aus durch höhere Metallsättigung, Sorption, Flockung

Bodenbildungsprozess: Podsolierung

Voraussetzungen:

- Saure, sandige Böden
- Massive Humusaufgabe (Moder-Rohhumus) aus Nadel- oder Calluna-Streu
- Hohe Niederschläge

Bodenbildungsprozess: Podsolierung

Typische Horizonte:

Ae: eluviert: an Al und Fe verarmt (Graufärbung)

Bhs: Angereichert an organischer Substanz (h) und Fe und Al Oxiden/Hydroxiden (Sesquioxiden, s)

Bs: Angereichert an Fe und Al Oxiden/Hydroxiden (Sesquioxiden, s)
im Extremfall bis zur Verkittung und Bildung von Ortstein

Bodentyp: Podsol

Metall-Komplexierung

Bedeutung:

- Mobilisierung von Spurennährelementen für Pflanzen (Fe, Cu etc.)
- Filterfunktion von Böden für Schwermetalle: Mobilität der Metalle
- Detoxifizierung von Al-Ionen und Schwermetallen
- Pedogenese (Humusakkumulation; **Podsolierung**)

Metall-Komplexe

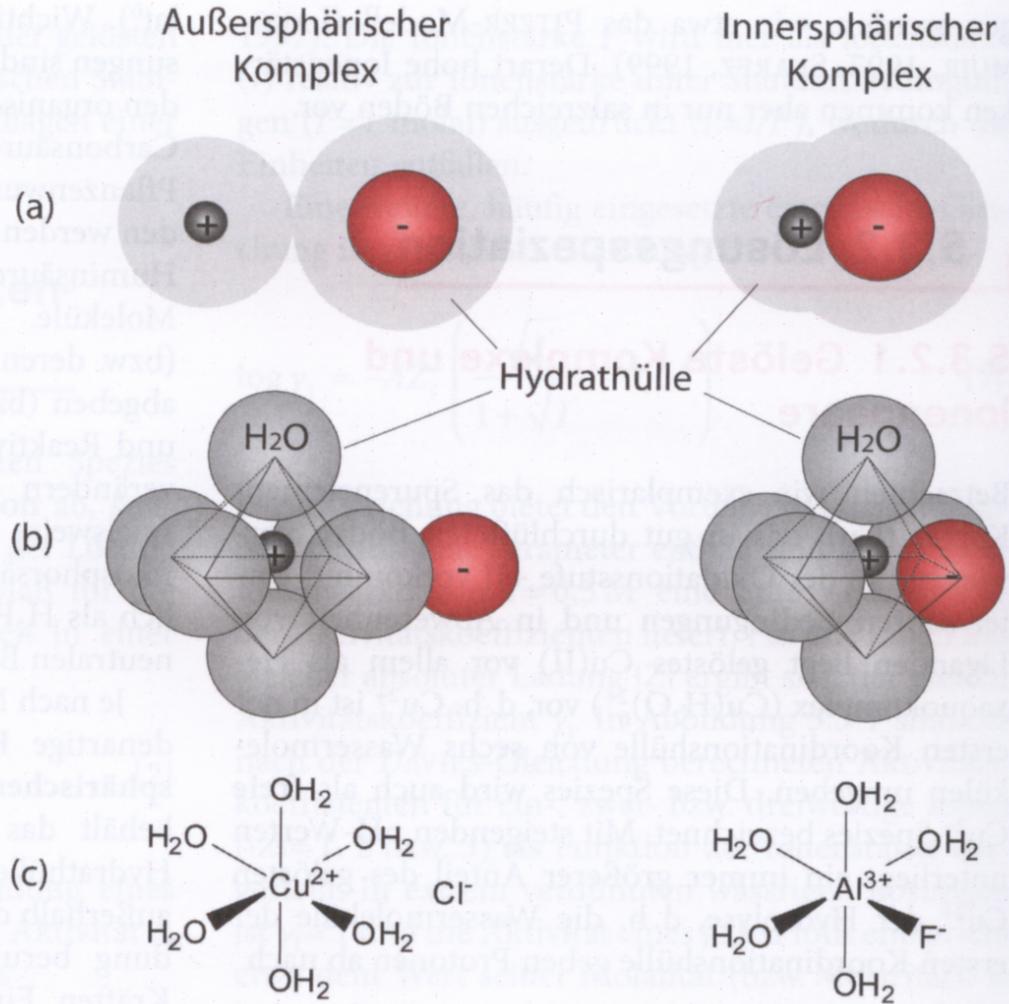
Allgemeines

- Komplexe bestehen aus einem Metall(-ion) und einem oder mehreren Liganden
- Liganden können mineralische oder organische Anionen sein
- Liganden können in der Festphase oder in der Lösungsphase sein

Metall-Komplexe

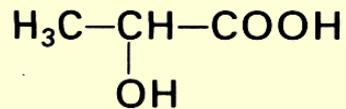
Scheffer-Schachtschabel 2010

Abb. 5.3-2 Außersphärische und Innersphärische Komplexe: (a) schematisch, (b) als Polyedermodell, (c) Beispiel CuCl^+ als außersphärischer und AlF^{2+} als innersphärischer Komplex. Im außersphärischen CuCl^+ -Komplex ist das Cu^{2+} -Kation mit sechs Wassermolekülen koordiniert. Das Cl^- -Anion wird elektrostatisch angezogen, dringt aber nicht in die erste Koordinationshülle ein. Im innersphärischen AlF^{2+} -Komplex befindet sich der Ligand F^- in der ersten Koordinationshülle um das Al^{3+} -Kation.

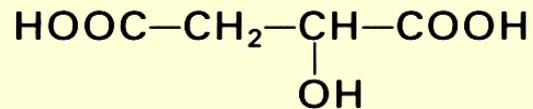


Metall-Komplexe

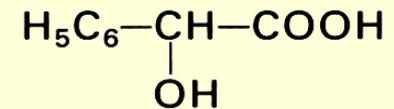
einige wichtige kurzkettige organische Säuren im Boden



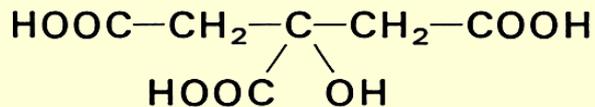
Milchsäure
(Salze: Lactate)



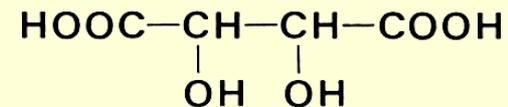
Äpfelsäure
(Salze: Malate)



Mandelsäure
(Salze: Amygdalate)



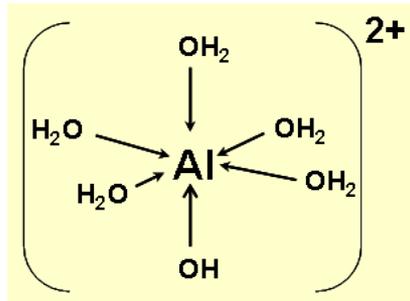
Citronensäure
(Salze: Citrate)



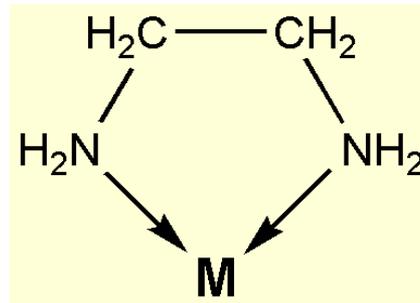
Weinsäure
(Salze: Tartrate)

Metall-Komplexe

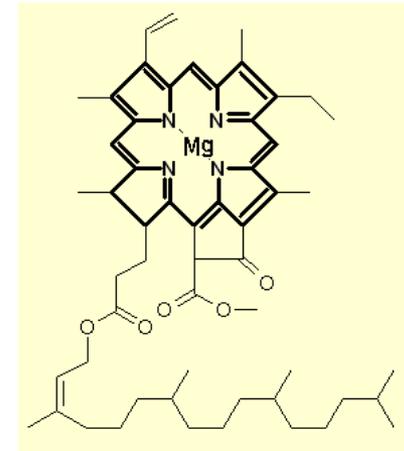
Beispiele für Metall-Komplexe



Aquokomplex



Chelatkomplex mit
Ethyldiamin

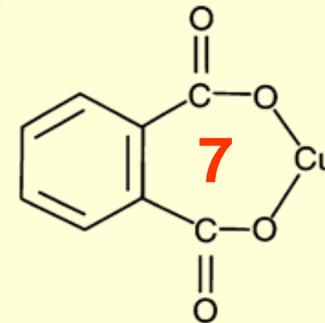
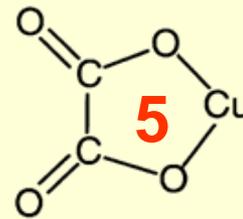
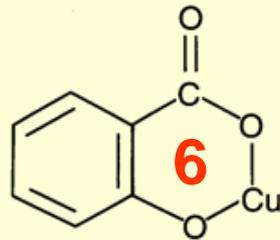


Chlorophyll

(„Chelat“ von gr. *chele* = Krepsschere)

Metall-Komplexe

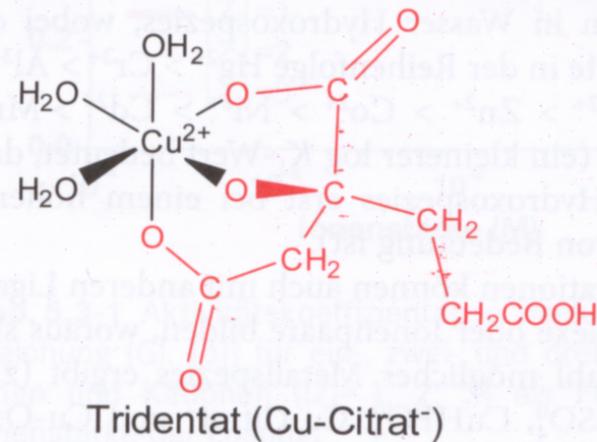
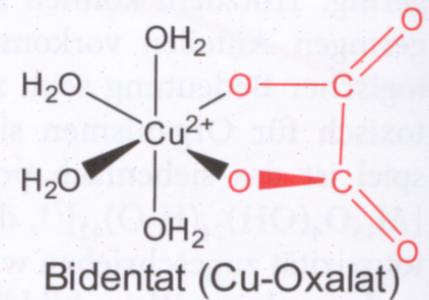
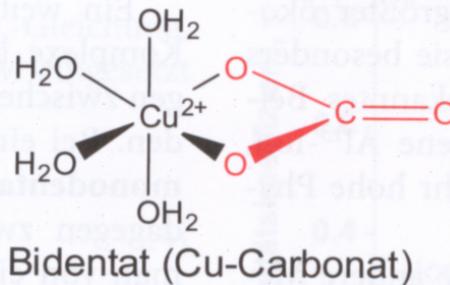
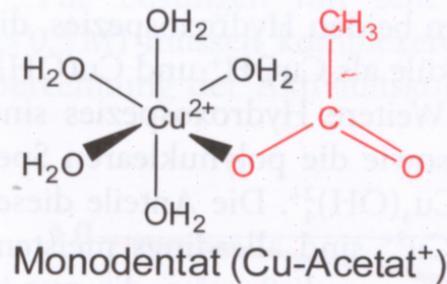
- Chelatbildung mit organischen Säuren



- **Komplexstabilität: 5-Ring > 6-Ring > 7-Ring**

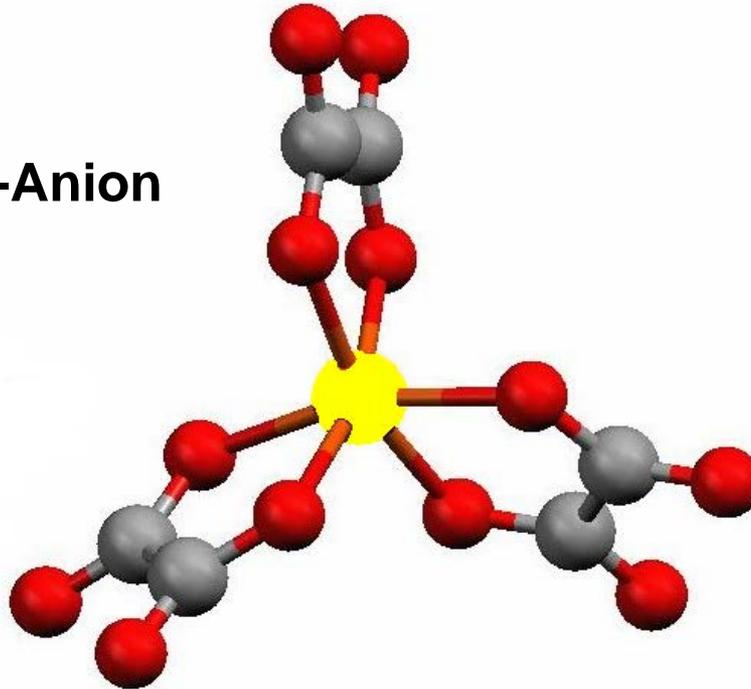
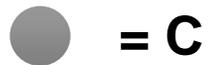
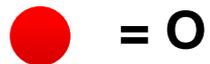
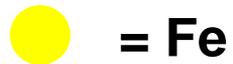
Scheffer-Schachtschabel 2010

Abb. 5.3-3 Beispiele für monodentate Komplexe, bidentate Komplexe und Chelatkomplexe in Lösung
(nach ESSINGTON, 2004).



Metall-Komplexe

Tris(oxalato)ferrat(III)-Anion

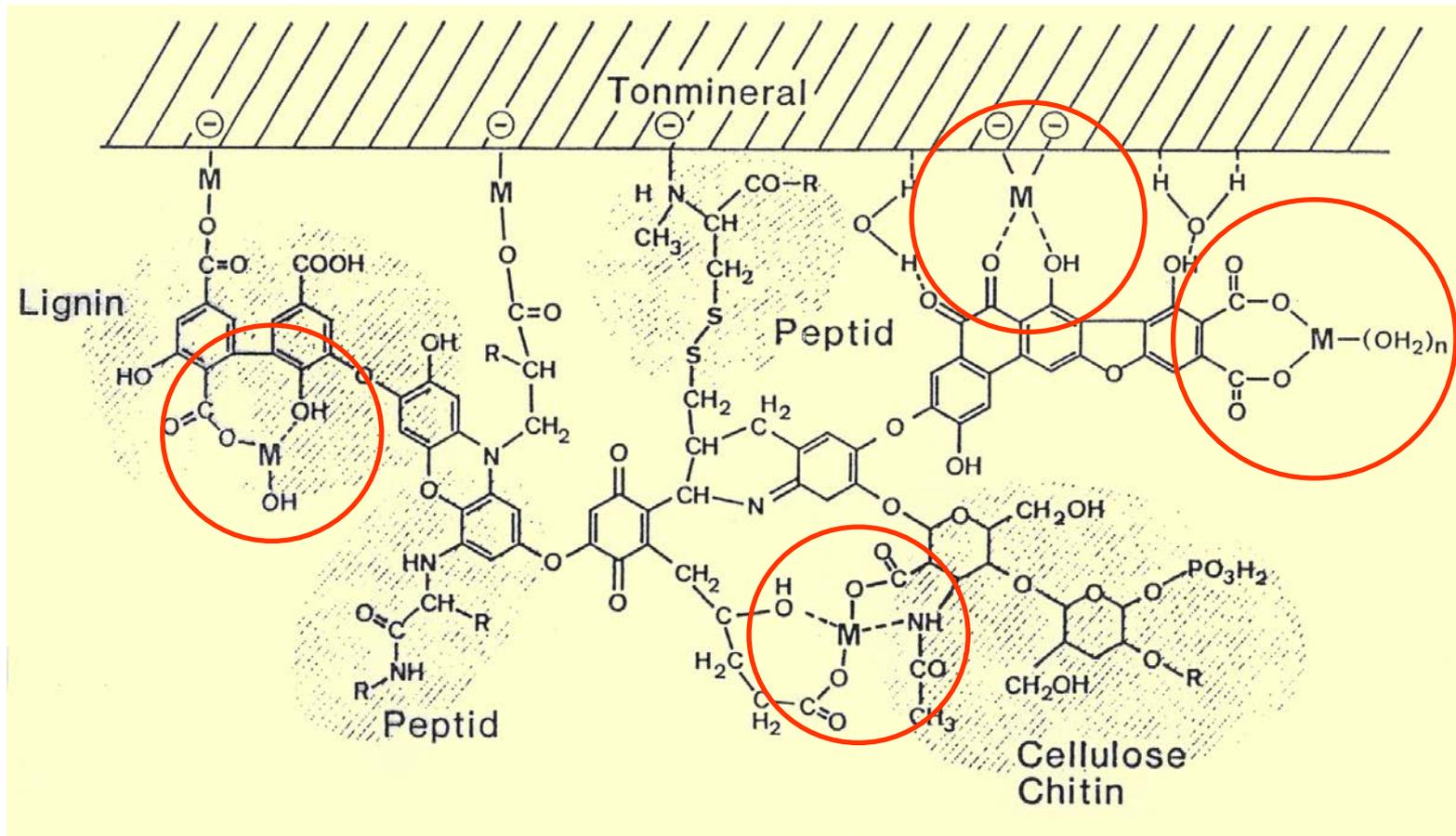


Oxalsäure wird zur Extraktion von Metallen aus Böden benutzt (Bestimmung schlecht kristallisierter („aktiver“) Fe-Oxide)

Metall-Komplexe

- Komplexe Bindung von Metallen an organische Substanz
 - in der Lösung (DOC) → mobilisierende Wirkung
 - in der Festphase (SOM) → immobilisierende Wirkung der Komplexbildner
- wichtigste Bindungsorte für Metalle an organische Substanz sind:
 - Aminogruppen $-\text{NH}_2, -\text{NH-R}$
 - Carboxylgruppen $-\text{COOH}$
 - phenolische Gruppen Ar-OH

Metall-Komplexe



Huminstoffmolekül mit Metall-Komplexen

(Scheffer/Schachtschabel 1992)

Metall-Komplexe

- Bindungsstärke über das Massenwirkungsgesetz :



M⁺ = Metallkation; L⁻ = Ligand; ML = Metall-Ligand-Komplex
K = Stabilitätskonstante

- Je größer *K*, desto stärker die Bindung und damit die Komplexstabilität
- Stabilitätskonstanten variieren je nach Ligand und Metall um viele Potenzen

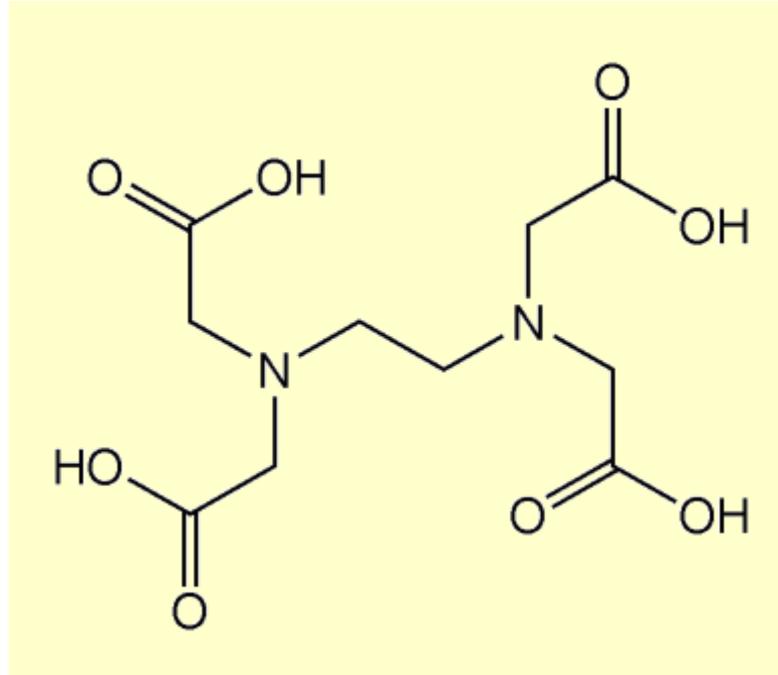
Stabilitätskonstanten für Schwermetall-Chelatkomplexe

Table 5.3. Equilibrium constants (log K values) for the formation of metal complexes with bidentate ligands (EN, ethylenediamine).

	Oxalate	Phthalate	EN
Hg ²⁺	<i>10.5</i>	5.7	8.3
Cu ²⁺	6.2	4.0	10.5
Cd ²⁺	3.9	3.3	5.4
Pb ²⁺	4.9	3.6	5.0
Mn ²⁺	4.0	3.4	2.7
Al ³⁺	7.3	4.5	—
Ca ²⁺	3.0	2.5	0.1

The values refer to zero ionic strength; those in italics were converted, using activity coefficients from the Davies equation, from values for ionic strengths between 0.1 and 1. Values are from the NIST database (Smith *et al.*, 1993).

Synthetische Chelatoren: EDTA



EDTA = Ethylen-diamin-tetra-essigsäure

Stabilitätskonstanten für Schwermetall-Chelatkomplexe

Table 5.4. Stabilities of chelates with five- and six-membered rings.

Metal ion	Ionic radius, nm	log <i>K</i> EDTA	log <i>K</i> TMDTA	Δlog <i>K</i>
Cu ²⁺	0.057	18.70	18.82	− 0.12
Cd ²⁺	0.095	16.36	13.83	2.53
Pb ²⁺	0.118	17.88	13.70	4.18

Ethylenedinitrilotetraacetate (EDTA) and trimethylenediaminetetraacetate (TMDTA) form five- and six-membered chelates respectively.

Based on data presented by Martell & Hancock (1996).

Tipping 2002

Metall-Komplexe

In Böden zahlreiche unterschiedliche Liganden mit unterschiedlicher Komplexbildungsneigung

- ⇒ Bestimmung von Stabilitätskonstanten praktisch unmöglich
- ⇒ Beschreibung mit empirischen Partitionierungs-Koeffizienten (K_D), die für die jeweiligen Böden und Metalle bestimmt werden:

$$K_D = \frac{\text{Menge an der Festphase gebunden}}{\text{zugegebene Menge in Lösung}}$$

K_D -Werte v.a. von pH, SOM- und Tongehalt abhängig

Variation von K_D -Werten im Bodenprofil

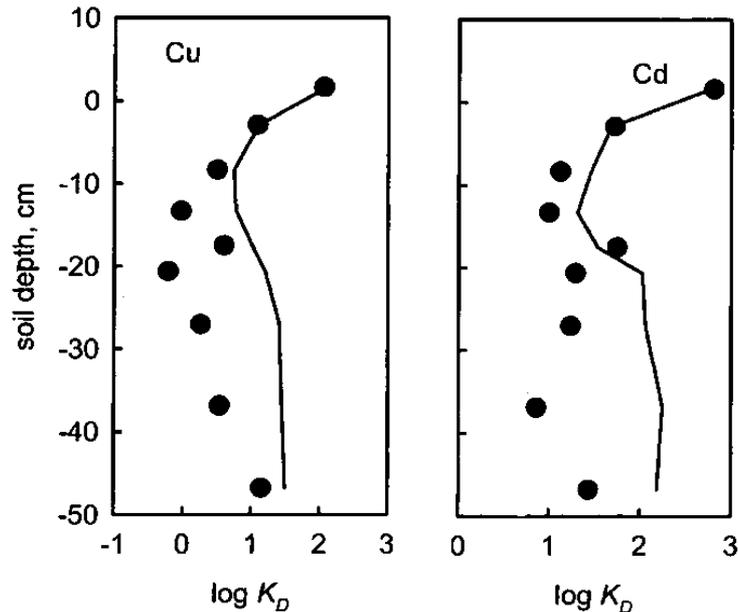
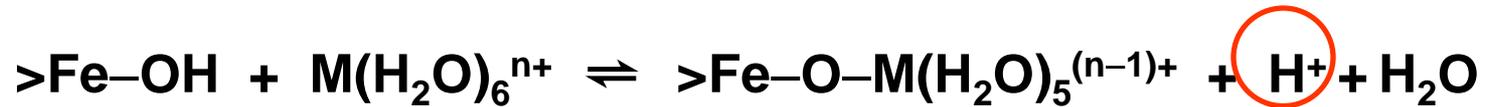


Figure 14.9. Variations of K_D ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) down the profile of a podzol. The points show the measured values of Gooddy *et al.* (1995) for successive slices of soil, not just the depth plotted. The lines are simulations with the NICA–Donnan model. The pH increased from c. 3.5 to c. 4.1 from top to bottom. Soil depths are given relative to the base of the organic horizon. [Redrawn from Benedetti, M.F., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Kinniburgh, D.G., Gooddy, D.C. & Milne, C.J. (1996), Metal ion binding by natural organic matter: from the model to the field, *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2503–2513, with permission from Elsevier Science.]

Metall-Komplexe

komplexe Bindung von Metallen auch an mineralischen Oberflächen möglich

(v.a. Oxide, Hydroxide, aber auch über randliche OH-Gruppen bei Tonmineralen)



Unterschiede zum Kationenaustausch:

- Freisetzung von Protonen
- hohe Spezifität von bestimmten Mineralen für bestimmte Kationen
- Tendenz zu Irreversibilität, oder zumindest ist Desorption viel langsamer als Adsorption
- Oberflächenladung wird positiver

Metallkomplexierung in Abhängigkeit von pH und Metallkonzentration

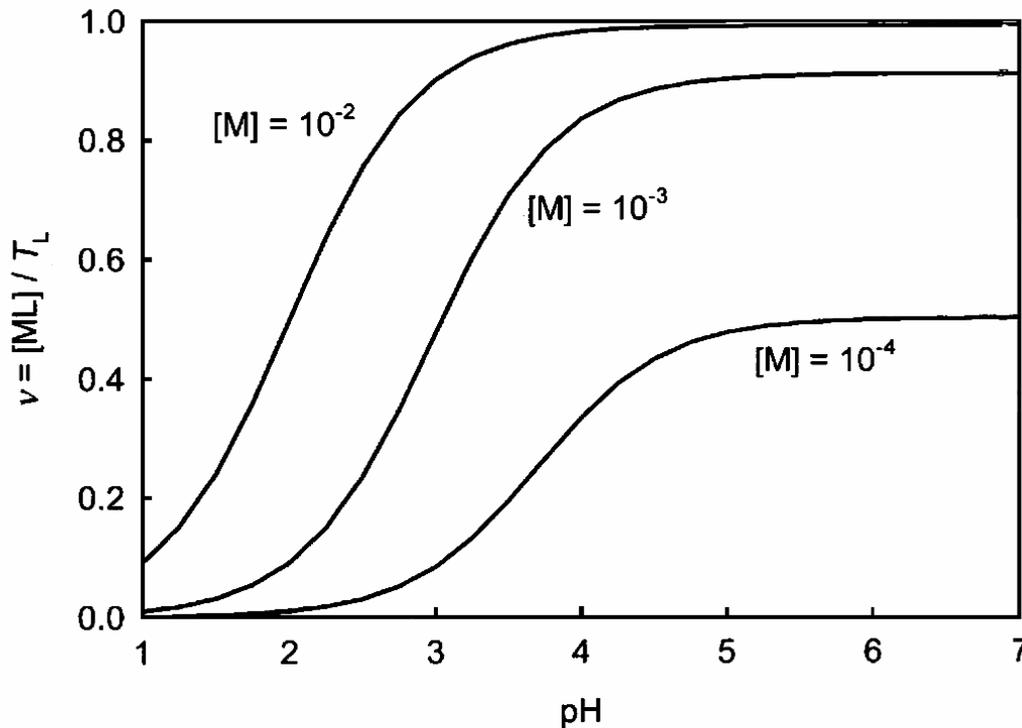


Figure 5.6. Application of equation (5.18) to show the dependence of v on pH at different $[M]$, for a monoprotic ligand, calculated for $\log K_{ML} = 4$, $\log K_{LH} = -4$. Concentrations are in mol dm^{-3} .

Sorption von Schwermetallen an Fe-Oxide

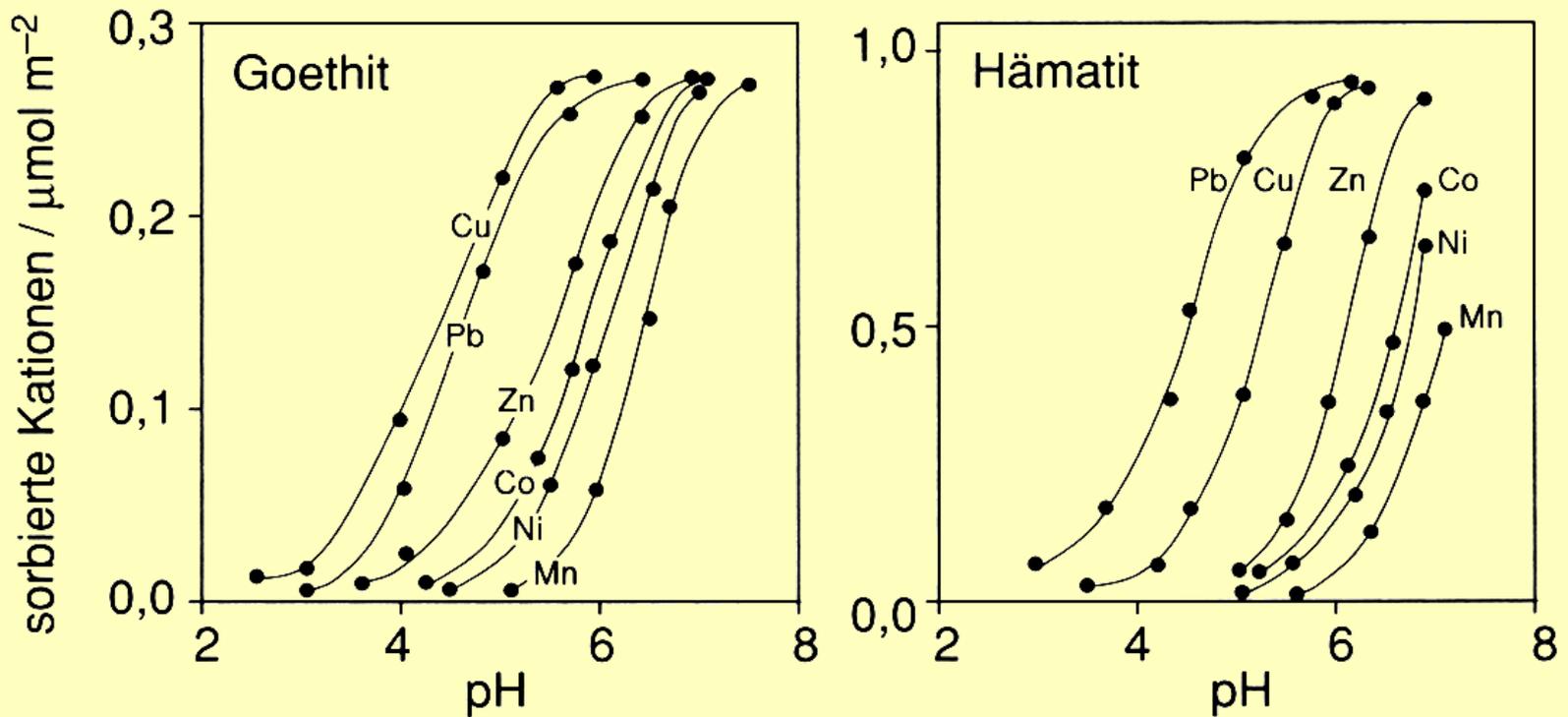
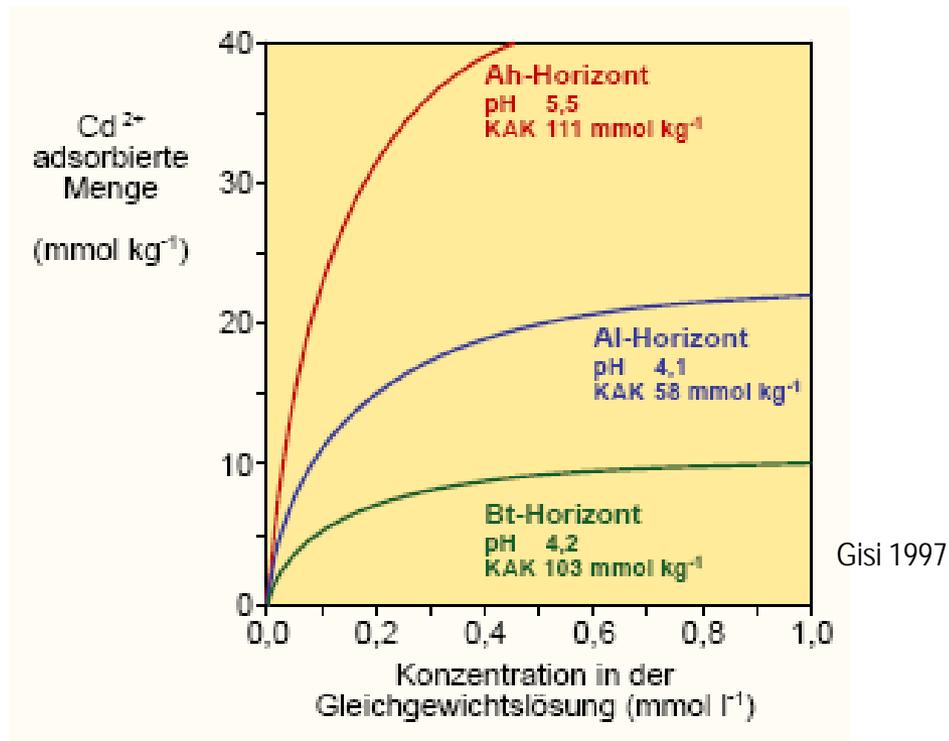


Abb. 4.1–12 Schwermetallsorption an Goethit und Hämatit in Abhängigkeit vom pH-Wert (McKENZIE 1980).²³

Sorption von Schwermetallen



Adsorptionsisothermen von Cadmium für 3 Horizonte einer Parabraunerde

Metall-Komplexierung in Böden

Bedeutung für Filterfunktion der Böden

- Filterung von Schwermetallen v.a. durch komplexierende Wirkung der organischen Substanz und der Oxide + Tonminerale
- Verfügbarkeit und Verlagerbarkeit von Schwermetallen stark erhöht bei niedrigen pH-Werten: Protonierung der funktionellen Gruppen
- geringe Filterwirkung sandiger und versauerter Böden