

Diss. ETH Nr. 8948

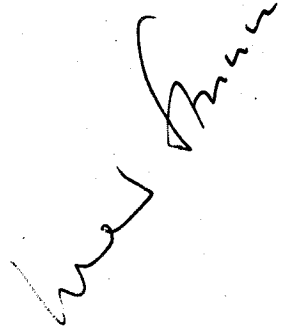
Saure Depositionen und die Verlagerung von Aluminium in Böden

Abhandlung
zur Erlangung des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
Zürich

vorgelegt von
Dieter Raab
dipl. Geologe
geboren am 4. April 1957
in Lützel-Wiebelsbach (D)

angenommen auf Antrag von
Prof. W. Stumm, Referent
Prof. R. Giovanoli, Korreferent

Zürich 1989



Zusammenfassung:

Eine Antwort der Böden auf den atmosphärischen Säureeintrag ist die Aluminium- und Eisenverlagerung im Bodenprofil oder deren Austrag in das Grundwasser und die Oberflächengewässer. Die Neutralisation der Säure in der Bodenlösung erfolgt durch die Auflösung der Minerale der Bodenmatrix. An der Mobilisierung und Verlagerung des Al(III) sind eine Vielzahl von Oberflächenreaktionen beteiligt.

Al(III) geht koordinative Oberflächenbindungen mit den Hydroxogruppen von Silikat- und Oxidoberflächen ein. Die Adsorption findet vor der ersten Hydrolyse in Lösung statt. Es werden mindestens 2 Protonen bei der Adsorption ausgetauscht. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Kation und der Oberfläche sind von untergeordneter Bedeutung.

Die organischen Säuren, denen für die Al-Mobilisierung und Al-Verlagerung eine erhebliche Bedeutung zukommt, koordinieren mit den Metallzentren der mineralischen Oberflächen und ersetzen die Hydroxogruppen. Salicylsäure, Phthalsäure und Oxalsäure können als Vertreter der Wurzelexudate gelten. Sie adsorbieren bevorzugt an Al- und Fe-Oxide und nicht an Si-Oberflächen. Sobald Eisen und Aluminiumoxide im Bodenprofil auftreten, werden die organischen Säuren an die Oxide adsorbieren und damit immobilisiert. Ein kommerzielles Humussäureprodukt erbrachte die Erkenntnisse, dass dieser Vertreter einer Fulvinsäure ebenfalls koordinative Bindungen mit Oxidoberflächen eingeht und sich vergleichbar den niedermolekularen Karbonsäuren verhält.

Für die Verlagerung von Aluminium im tieferen Bodenprofil oder gar den Austrag dürften Al-Fulvate nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die Al-Fulvat Komplexbildung kann durch einfache organische Säuren wie Salicylat oder Citrat simuliert werden. Im B-Horizont von Böden liegt der DOC-Gehalt zu tief, um einen erheblichen Einfluss von organischen Säuren auf die Al-Speziierung erwarten zu können. Eine Aluminiumverlagerung in Form des Tonminerals Imogolit kann aus Gründen der Filtrationstheorie ausgeschlossen werden. Kolloide sind auch bei hoher Stabilisierung in porösen Medien kaum mobil.

Die Aluminiumsenken im Boden sind dispers verteilte, unauffällige Al-Hydroxide und beim Eisen der Ferrihydrit.

Ein einfaches Verlagerungsmodell für Aluminium im Bodenprofil muss die irreversible, kinetisch kontrollierte Auflösung der primären Bodenminerale (Feldspäte, Tone, Glimmer) beinhalten. Abhängig vom pH der Bodenlösung kann eine sekundäre Festphase wie Gibbsit in einer reversiblen Reaktion gebildet werden.

Abstract:

One response of soils to acid deposition is the mobilization and the displacement of aluminum in the soil profile. Acid neutralization occurs due to the dissolution of minerals of the soil matrix. Surface chemical reactions are involved in the aluminum mobilization and displacement steps.

Al(III) forms strong coordinative bonds to the hydroxo groups of oxid surfaces and silicat surfaces. The adsorption is completed at pH values below the first hydrolysis of aluminum in solution. At least two protons are exchanged per Al(III) adsorbed. Electrostatic interactions between the Al-cation and the mineral surfaces are of minor importance.

Historically the aluminum displacement in soils was strongly related to the behaviour of organic acids in the soil profile. Organic acids form coordinative bonds with the metal centers on mineral surfaces and replace hydroxo groups. Salicylic acid, phthalic acid, and oxalic acid are model substances for root exudates. They adsorb preferentially on aluminum oxides and iron oxides and not on Si-surfaces. As soon as iron oxides and aluminum oxides appear in the soil profile, organic acids are immobilised. Fulvic acids behave like the simple organic acids and form coordinative bonds with metal centers on mineral surfaces.

Al-fulvato complexes play a minor role in the aluminum displacement or even export to the ground water. Aluminum complexation by natural organic material can be simulated with simple organic acids like salicylic acid and citric acid. In the soil B-horizon the DOC is too low so that the organics do not influence to a significant amount the aluminum speciation. Aluminum displacement in form of the clay mineral (Imogolite) can be excluded. Colloids are nearly immobile under most circumstances in natural porous media although the colloids are highly stabilized.

The aluminum sinks in soils are disperse distributed aluminum hydroxides, and for iron, ferrihydrite.

A simple aluminum displacement model should include the kinetically controlled irreversible dissolution of primary soil minerals (feldspar, clay, phyllosilicates) and a reversible pH dependent formation of a secondary mineral phase (gibbsite).