

DISSERTATION ETH NO. 29654

TRANSFORMATION OF JAROSITE AND IRON OXYHYDROXIDES IN
ACID SULFATE PADDY SOILS

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

(Dr. sc. ETH Zurich)

Presented by

ANDREW RICHARD CHARLES GRIGG

MSc. ETH Environmental Sc.

Born on 26 June 1992

Accepted on the recommendation of:

Prof Dr Ruben Kretzschmar, examiner

Prof Dr Laurel K. ThomasArrigo, co-examiner

Prof Dr Michael Sander, co-examiner

Prof Dr Ed Burton, co-examiner

2023

SUMMARY

Minerals containing Fe are ubiquitous in soils. By providing an abundance of sites for the sorption and incorporation of major and trace elements, Fe minerals can govern the fate and behaviour of numerous pollutants and nutrients in soils. Furthermore, the reactivity of Fe in redox-dynamic soils produces a web of Fe mineral transformation processes with broad consequences for element cycling. The importance of Fe cycling is no exception in acid sulfate soils, although the high sulfur and low pH conditions produce unique Fe mineral transformation processes and compositions. In acid sulfate soils, jarosite, an Fe-K hydroxysulfate mineral, and ferrihydrite, a common short-range-ordered Fe oxyhydroxide mineral, play a central role in the pedological development of active and post-active acid sulfate soils. Soil pH and the dynamics of metals, such as aluminium, are key to understanding the toxicity of acid sulfate soils and can be directly influenced by jarosite and ferrihydrite transformation processes.

Although the transformation of Fe minerals is a key component of biogeochemical processes in redox-active soils, the variables that control the rates and pathways of Fe mineral transformations in soil remain uncertain. The uncertainty arises from the difficulty of tracing molecular processes within a matrix of diverse soil components. Iron minerals are regularly characterised in soils, but the processes that explain the Fe mineral composition of soils cannot be easily resolved. An alternative approach is to perform simplified experiments, such as mixed mineral suspension experiments, under controlled laboratory conditions, to test the effect of individual variables. These systems often use synthetic minerals, although relatively pure jarosite may also be isolated from soils and tested in mixed suspension experiments. While useful to derive mechanistic understanding, the measured outcomes of mixed suspension experiments may not represent the rates and products of transformations that occur in soils.

Therefore, the objective of this thesis was to gain new understanding of the stability and transformation of jarosite and ferrihydrite in acid sulfate soils by developing novel experimental techniques to follow the transformation of synthetic jarosite and ferrihydrite directly in soils. The central theme of the thesis is the comparison of jarosite and aluminium-substituted jarosite transformation in experimental media of increasing complexity. The experiments are performed under conditions that are relevant to rice paddy soils because of the importance of rice in global food production, and the unique management of rice paddies whereby regular flooding during the growing season produces distinct redox cycles. In Thailand, large areas of the Chao Phraya River delta are cultivated as rice paddies despite being acid sulfate soils, providing a suitable site to observe the effects of regular redox cycling on the biogeochemistry of Fe minerals in acid sulfate soils.

The thesis begins with characterisation of synthetic and natural jarosite mineral composition and reactivity. Spectroscopic techniques (Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy and Energy-

dispersive X-ray spectrometry) and X-ray diffraction (XRD) were used to assess the element substitution of mineral samples from two jarosite-alunite synthetic solid solution series. The same characterisation techniques were then applied to a sample of jarosite from an acid sulfate soil in Thailand has a natural Al-for-Fe substitution. The mineral characterisation was followed by a transformation experiment in a mixed-suspension system, similar to experimental designs that have been previously used to study mineral transformation processes. The experiment followed the transformation of the natural jarosite sample from an acid sulfate soil in Thailand and three jarosite samples with variable amounts of Al substitution. The reaction solution mimicked the pH (circumneutral) and Fe(II) content (up to 1:1 ratio of Fe(II) in solution to Fe(III) in solids) of flooded acid sulfate soils. Furthermore, using a ^{57}Fe tracer, the simultaneous transformation processes that explained the distribution of mineral products could be resolved from one another. The transformation experiment revealed the relative reactivity of the minerals in the presence of Fe(II), and created a baseline that could be used to compare traditional mixed-suspension experiments with transformations in complex media such as soil.

To advance mineral transformation experiments towards studies in which transformation processes may be followed within a soil matrix, several novel techniques were developed. In a first step, ferrihydrite was incubated for up to twelve weeks in microcosms, each containing 300 g of 5 mM CaCl_2 solution and 250 g of one of five paddy soils. The ferrihydrite was buried in the soil within a mesh bag (polyethel terephthalate, 51 μm pores, 30 mm x 12 mm x 3 mm) that allowed free contact between the synthetic minerals and the pore water, but separated the minerals from direct contact with the soil matrix. The mineral products of the transformation were identified and quantified by Rietveld fitting of XRD patterns. Further, the spatial arrangements of the ferrihydrite and transformation products were measured after two weeks by Raman spectroscopy, which could be used to assess the effects of pore water chemistry and diffusion processes on mineral transformation in the mesh bags. The second step involved measuring jarosite and Al-substituted jarosite transformation in flooded topsoil and subsoils from a rice paddy located on the Bangkok Plain in Central Thailand using an adaptation of the mesh bag method. To test the effect of pore water on the transformation of jarosite in soil, mesh bags were filled with synthetic jarosite and aluminium-jarosite and incubated in topsoils and subsoils, both in laboratory mesocosms and directly in the field. Then, the effect of the soil matrix was tested by completing a parallel experiment using mesh bags containing soil that was pre-enriched with synthetic ^{57}Fe -labelled jarosite and aluminium-substituted jarosite. To facilitate the deployment and collection of small mesh bags in large soil volumes, the mesh bags were inserted into soils using custom-designed 3D-printed sample holders. At three timepoints within twelve weeks, one set of mesh bags were removed from the soil. Transformation products were identified and quantified in the pure jarosite and aluminium-jarosite mesh bags using Rietveld fitting of XRD patterns, while the fate of the ^{57}Fe in enriched soil mesh bags was traced using ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy.

Performing experiments in increasingly complex media provides an insight into the effect of experimental design on the observation of Fe mineral transformations and provides new information regarding the transformation rates and pathways of jarosite and ferrihydrite within full complexity of soil media. Indeed, this thesis demonstrates that the complex chemistry, biological activity, and physical arrangement of components in the soil have strong effects on the rate and products of jarosite and ferrihydrite transformation processes. The transformation of jarosite and Al-substituted

jarosite in mixed-suspension experiments presented in this thesis, in agreement with previous mixed-suspension experiments on both jarosite and ferrihydrite, occurred within a matter of hours. By contrast, the rate of ferrihydrite, jarosite and Al-jarosite transformation in soil pore and in direct contact with the soil matrix occurred over the course of several weeks or months. In the ferrihydrite mesh bags, slow ferrihydrite transformation kinetics on the outer rim of the mesh bag, and deep in the core of the mesh bag, indicated that the sorption of chemical components of soil pore water and diffusion limitations of Fe(II) in pore water could be reasons for the slower rates of transformation in soil. In addition, both Al-for-Fe substitution and Fe(II) concentration in solution were important factors that altered the rate of mineral transformation.

The different incubation conditions for jarosite and Al-jarosite also altered the products of the transformation. Whereas the hydrolysis of jarosite in the absence of Fe(II) resulted primarily in the formation of ferrihydrite, jarosite transformation in the presence of Fe(II) led to ferrihydrite, goethite and lepidocrocite formation. The Fe oxyhydroxide products were consistent with Fe(II)-catalysed transformation, and Fe(II)-catalysed recrystallisation of jarosite may have occurred concurrently. Aluminium-for-iron substitution hindered the formation of lepidocrocite formation in favour of ferrihydrite and goethite. Similar product phases occurred when jarosite and Al-jarosite were reacted with pore water from acid sulfate soils, indicating that similar transformation pathways may define the mineral products of jarosite transformations when the jarosite occurs as accumulations of pure mineral in soil. However, non- or poorly crystalline phases predominated in the transformation products when jarosite or Al-jarosite were incubated in direct contact with the soil matrix, indicating that the transformation of jarosite under these circumstances was governed by different pathways and processes.

The new insights into the transformation of ferrihydrite, jarosite and Al-jarosite in acid sulfate soils demonstrate that phases previously considered meta-stable may participate in the biogeochemistry of soil over period of several months. In the context of rice cultivation, the transformation processes may affect the biogeochemistry of the soils throughout the growing season. The formation of poorly crystalline minerals following the transformation in flooded soils may have positive consequences on the sequestration of other trace and major elements that were associated with the ferrihydrite, jarosite or Al-jarosite prior to the transformation. However, the stabilisation of reduced Fe in the soil matrix may have the opposite effect, promoting the mobility of other ions in solution. The methods used to incubate jarosite and ferrihydrite in soils are easily adaptable to new experimental questions involving the behaviour of Fe-bearing minerals in soil. Therefore, the findings open up a new class of experiments within environmental mineralogy and biogeochemistry, that can help to uncover the processes that occur in the environment and explain the natural variation in the composition of Fe phases in soil.

ZUSAMMENFASSUNG

Eisenhaltige Minerale sind in Böden allgegenwärtig. Durch die Bereitstellung einer Vielzahl von Sorptions- und Inkorporationsstellen für Haupt- und Spurenelemente können Fe-Minerale das Schicksal und Verhalten zahlreicher Schadstoffe und Nährstoffe in Böden kontrollieren. Darüber hinaus führt die Reaktivität von Fe in redox-dynamischen Böden zu einem Netzwerk von Fe-Mineralumwandlungsprozessen mit weitreichenden Konsequenzen für Elementkreisläufe. Die Bedeutung des Fe-Kreislaufs ist auch in sulfatsauren Böden keine Ausnahme, wobei hier die hohen Schwefel- und niedrigen pH-Bedingungen einzigartige Fe-Mineralumwandlungsprozesse und Mineralzusammensetzungen hervorrufen. In sulfatsauren Böden spielen Jarosit, ein Fe-K-Hydroxysulfatmineral, und Ferrihydrit, ein häufig vorkommendes schwachkristallines Fe-Oxyhydroxidmineral, eine zentrale Rolle bei der pedologischen Entwicklung aktiver und postaktiver sulfatsaurer Böden. Der Boden-pH und die Dynamik von Metallen wie Aluminium sind entscheidend für das Verständnis der Toxizität von sulfatsauren Böden und können direkt von Jarosit- und Ferrihydritumwandlungsprozessen beeinflusst werden.

Obwohl die Umwandlung von Fe-Mineralen eine Schlüsselkomponente biogeochemischer Prozesse in redoxaktiven Böden ist, bleiben die Variablen, welche die Raten und Reaktionswege der Fe-Mineralumwandlungen im Boden kontrollieren, unklar. Dies ergibt sich aus der Schwierigkeit, molekulare Prozesse innerhalb einer Matrix verschiedener Bodenkomponenten nachzuverfolgen. Bisher wurden Eisenminerale in Böden charakterisiert, aber die Prozesse, welche die Fe-Mineralzusammensetzung von Böden kontrollieren, können nicht leicht aufgeklärt werden. Ein alternativer Ansatz besteht darin, vereinfachte Experimente, etwa mit gemischten Mineralsuspensionen, unter kontrollierten Laborbedingungen durchzuführen, um den Einfluss einzelner Variablen zu testen. Diese Experimente verwenden oft synthetische Minerale, obwohl relativ reines Jarosit auch aus Böden isoliert und in gemischten Suspensionsexperimenten getestet werden kann. Obwohl sie zur Ableitung mechanistischer Erkenntnisse nützlich sind, repräsentieren die gemessenen Ergebnisse gemischter Suspensionsexperimente möglicherweise nicht die Raten und Produkte von Mineralumwandlungen, die im Böden auftreten.

Daher war das Ziel dieser Arbeit, ein neues Verständnis für die Stabilität und Umwandlung von Jarosit und Ferrihydrit in sauren Sulfatböden zu gewinnen, indem neue experimentelle Techniken entwickelt wurden, um die Umwandlungen von synthetischem Jarosit und Ferrihydrit direkt im Boden verfolgen zu können. Das zentrale Thema der Arbeit ist der Vergleich der Jarosit- und Aluminium-substituierten Jarosit-Umwandlung in experimentellen Medien zunehmender Komplexität. Die Experimente wurden unter Bedingungen durchgeführt, die für Nassreisböden relevant sind, auch aufgrund der grossen Bedeutung von Reis in der globalen Nahrungsproduktion und der einzigartigen Bewirtschaftung von Reisfeldern, bei der während der Wachstumsperiode regelmässige Überflutungen ausgeprägte Redoxzyklen erzeugen. In Thailand werden trotz sulfatsaurer Böden

grosse Flächen im Delta des Chao Phraya Rivers als Reisfelder bewirtschaftet, was einen geeigneten Ort bietet, um die Auswirkungen regelmässiger Redoxzyklen auf die Biogeochemie von Fe-Mineralen in sulfatsauren Böden zu untersuchen.

Die vorliegende Dissertation beginnt mit der Charakterisierung von synthetischen und natürlichen Jarositen bezüglich ihrer elementaren Zusammensetzung und Reaktivität. Spektroskopische Techniken (Ramanspektroskopie, Mössbauerspektroskopie und energiedispersive Röntgenspektrometrie) und Röntgenbeugung (XRD) wurden genutzt, um die Elementsubstitution in synthetischen Mineralproben aus zwei Jarosit-Alunit Mischreihen zu untersuchen. Die gleichen Charakterisierungsmethoden wurden dann auf eine Probe von Jarosit aus einem sulfatsauren Boden in Thailand angewandt, die eine natürliche Al-für-Fe-Substitution aufwies. Der Mineralcharakterisierung folgte ein Umwandlungsexperiment in einem gemischten Suspensionsystem, ähnlich den zuvor verwendeten experimentellen Ansätzen zur Untersuchung von Mineralumwandlungsprozessen. In dem Experiment wurden die Mineralumwandlungen der natürlichen Jarosit-Probe aus einem sulfatsauren Boden in Thailand und dreier Jarosit-Proben mit unterschiedlichen Mengen an Al-Substitution verfolgt. Die Reaktionslösung imitierte den pH-Wert (zirkumneutral) und den Fe(II)-Gehalt (bis zu einem Verhältnis von 1:1 von Fe(II) in Lösung zu Fe(III) in Feststoffen) von überfluteten sulfatsauren Böden. Darüber hinaus konnten mithilfe eines ^{57}Fe -Tracers die gleichzeitig ablaufenden Umwandlungsprozesse, welche die Zusammensetzung der Mineralprodukte erklärten, voneinander differenziert werden. Das Umwandlungsexperiment dokumentierte die relative Reaktivität der Minerale in Anwesenheit von Fe(II) und schuf damit eine Basis, welche sich für den Vergleich traditioneller gemischter Suspensionsexperimente mit Mineralumwandlungen in komplexen Medien wie Böden eignen könnte.

Um die Weiterentwicklung von Mineralumwandlungsexperimenten in Richtung von Studien voranzutreiben, in denen die Umwandlungsprozesse innerhalb einer Bodenmatrix in situ verfolgt werden können, wurden mehrere innovative Techniken entwickelt. In einem ersten Schritt wurde Ferrihydrit bis zu zwölf Wochen lang in Mikrokosmen inkubiert, wobei jeder 300 g einer 5 mM CaCl_2 -Lösung und 250 g eines von fünf Reisböden enthielt. Der Ferrihydrit wurde im Boden in einem Netzbeutel (Polyethylenterephthalat, 51 μm Poren, 30 mm x 12 mm x 3 mm) eingebettet. Dieser Beutel ermöglichte einen freien Kontakt zwischen den synthetischen Minerale und dem Porenwasser, trennte jedoch die Minerale von direktem Kontakt mit der Bodenmatrix. Die Mineralumwandlungsprodukte wurden durch Auswertung von Röntgendiffraktogrammen mit der Rietveld-Methode identifiziert und quantifiziert. Darüber hinaus wurden die räumlichen Anordnungen von Ferrihydrit und seiner Umwandlungsprodukte nach zwei Wochen mit Raman-Spektroskopie gemessen, was dazu verwendet werden konnte, die Auswirkungen von Porenwasserchemie und Diffusionsprozessen auf die Mineralumwandlung in den Netzbeutel zu beurteilen. Der zweite Schritt umfasste die Messung der Jarosit- und Al-substituierten Jarosit-Umwandlung in überfluteten Oberböden und Unterböden eines Reisfelds auf der Bangkok-Ebene in Zentralthailand unter Verwendung einer Anpassung der Netzbeutelmethode. Um den Einfluss des Porenwassers auf die Jarosit-Umwandlung im Boden zu testen, wurden Netzbeutel mit synthetischem Jarosit und Aluminium-Jarosit gefüllt und in Oberböden und Unterböden, sowohl in Labor-Mesokosmen als auch direkt auf dem Feld, inkubiert. Dann wurde der Effekt der Bodenmatrix durch Durchführung eines parallelen Experiments mit Netzbeuteln getestet, die mit Boden gefüllt waren, welcher zuvor mit synthetischem ^{57}Fe -markierten Jarosit und Aluminium-substituiertem Jarosit

angereichert wurde. Um das Einsetzen und Beprobieren kleiner Netzbeutel in grossen Bodenvolumina zu erleichtern, wurden die Netzbeutel mithilfe eigens entworfener 3D-gedruckter Probenhalterungen in den Boden eingeführt. An drei Zeitpunkten innerhalb von zwölf Wochen wurden je ein Satz Netzbeutel aus dem Boden entfernt. Die Umwandlungsprodukte wurden in den reinen Jarosit- und Aluminium-Jarosit-Netzbeuteln mithilfe der Auswertung von Röntgendiffraktogrammen mit der Rietveld-Methode identifiziert und quantifiziert, während das Schicksal des ^{57}Fe in angereicherten Boden-Netzbeuteln mithilfe der ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie verfolgt wurde.

Experimente in zunehmend komplexen Medien geben Einblick in die Auswirkungen des Versuchsdesigns auf die Beobachtung von Fe-Mineralumwandlungen und liefern neue Informationen über die Umwandlungsraten und -wege von Jarosit und Ferrihydrit innerhalb der vollen Komplexität von Bodenmedien. Tatsächlich zeigt diese Arbeit, dass die komplexe Chemie, biologische Aktivität und physische Anordnung von Komponenten im Boden starke Auswirkungen auf die Raten und Produkte von Jarosit- und Ferrihydritumwandlungsprozessen haben. Die Umwandlungen von Jarosit und Al-substituiertem Jarosit in gemischten Suspensionsversuchen, die in dieser Arbeit präsentiert werden, erfolgte, im Einklang mit früheren gemischten Suspensionsversuchen sowohl an Jarosit als auch an Ferrihydrit, innerhalb von Stunden. Im Gegensatz dazu erfolgte die Rate der Ferrihydrit-, Jarosit- und Al-Jarosit-Umwandlung im Bodenporenwasser und im direkten Kontakt mit der Bodenmatrix über mehrere Wochen oder Monate. In den Ferrihydrit-Netzbeuteln wiesen langsame Ferrihydrit-Umwandlungskinetiken am äusseren Rand des Netzbeutels und tiefer im Inneren des Netzbeutels darauf hin, dass die Sorption chemischer Komponenten des Bodenporenwassers und die Diffusionsbeschränkungen von Fe(II) im Porenwasser Gründe für die langsamere Umwandlungsraten im Boden sein könnten. Darüber hinaus waren sowohl die Al-für-Fe-Substitution als auch die Fe(II)-Konzentration in der Lösung wichtige Faktoren, welche die Umwandlungsraten beeinflussten.

Die verschiedenen Inkubationsbedingungen für Jarosit und Al-Jarosit veränderten auch die Produkte der Umwandlung. Während die Hydrolyse von Jarosit in Abwesenheit von Fe(II) hauptsächlich zur Bildung von Ferrihydrit führte, führte die Jarosit-Umwandlung in Gegenwart von Fe(II) zur Bildung von Ferrihydrit, Goethit und Lepidokrokit. Die Fe-Oxyhydroxidprodukte waren konsistent mit Fe(II)-katalysierter Umwandlung, und eine gleichzeitige Fe(II)-katalysierte Rekristallisation von Jarosit könnte gleichzeitig aufgetreten sein. Die Al-für-Fe-Substitution behinderte die Bildung von Lepidokrokit zugunsten von Ferrihydrit und Goethit. Ähnliche Produktphasen traten auf, als Jarosit und Al-Jarosit mit Porenwasser aus sulfatsauren Böden reagierten, was darauf hinweist, dass ähnliche Umwandlungswege die Mineralprodukte von Jarosit-Umwandlungen bestimmen können, wenn Jarosit als Ansammlungen reiner Minerale im Boden vorkommt. Allerdings überwogen nicht- oder schwachkristalline Phasen in den Umwandlungsprodukten, wenn Jarosit oder Al-Jarosit in direktem Kontakt mit der Bodenmatrix inkubiert wurden, was darauf hinweist, dass die Umwandlung von Jarosit unter diesen Umständen von unterschiedlichen Wegen und Prozessen bestimmt wurde.

Die neuen Erkenntnisse über die Umwandlung von Ferrihydrit, Jarosit und Al-Jarosit in sulfatsauren Böden zeigen, dass zuvor als metastabil betrachtete Phasen über einen Zeitraum von mehreren Monaten an der Biogeochemie des Bodens teilnehmen können. Im Kontext des Reisanbaus können die Mineralumwandlungsprozesse die Biogeochemie der Böden während der gesamten Wachstumsperiode beeinflussen. Die Bildung von schwachkristallinen Mineralen nach der Umwandlung in überfluteten Böden kann positive Auswirkungen auf die Sequestrierung anderer

Spuren- und Hauptelemente haben, die zuvor mit Ferrihydrit, Jarosit oder Al-Jarosit verbunden waren, bevor die Mineralumwandlung stattfand. Die Stabilisierung von reduziertem Eisen in der Bodenmatrix kann jedoch den gegenteiligen Effekt haben und die Mobilität anderer Ionen in der Lösung fördern. Die Methoden zur Inkubation von Jarosit und Ferrihydrit im Boden lassen sich leicht an neue experimentelle Fragestellungen zur Verhaltensweise von eisenhaltigen Mineralen im Boden anpassen. Daher eröffnen diese Ergebnisse eine neue Klasse von Experimenten in der Umweltmineralogie und Biogeochemie, die dazu beitragen können, die Prozesse in der Umwelt aufzudecken und die natürliche Variation in der Zusammensetzung von Eisenphasen im Boden zu erklären.