

DISS. ETH NO. 29895

**Vivianite formation and transformation processes in
intertidal sediments and the influence of isomorphic
substitution**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zürich)

presented by
LUISA JOËLLE KUBENECK
M.Sc. Earth Sciences, Utrecht University
born on 16.05.1994

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Ruben Kretzschmar, examiner
Prof. Dr. Laurel ThomasArrigo, co-examiner
Dr. Thilo Behrends, co-examiner
Dr. Peter Kraal, co-examiner

2024

Summary

Phosphorus (P) is an essential nutrient for primary production, yet excessive concentrations can lead to eutrophication in aquatic ecosystems. The chemical form in which P is associated within sediments impacts its bioavailability. Under reducing, non-sulfidic conditions, the ferrous phosphate mineral vivianite can play a substantial role in P sequestration in coastal sediments, positively affecting water quality. Despite vivianite's importance in regulating P availability in coastal sediments, its in-situ formation, composition, and stability remain poorly understood. This thesis combines in-situ field experiments with a laboratory study to uncover the (trans)formation processes of vivianite in intertidal sediments and the influence of isomorphic substitution on these processes. The findings offer valuable insights into predicting P cycling in coastal sediments and have implications for industrial applications aimed to close the anthropogenic P cycle.

In the first part of the thesis, a novel approach was developed, using isotopically ^{57}Fe -enriched ferrihydrite mixed with sediment to follow vivianite formation in-situ in intertidal flats. With this new approach, it was possible to show that vivianite can form within seven weeks in intertidal sediments with favorable geochemical conditions. The adsorption of phosphate to ferrihydrite was an essential precursor for the formation of microenvironments upon reductive dissolution, which triggered vivianite formation. While the formed vivianite was only a minor Fe pool (up to 15 %), the formed vivianite constituted up to 72% of the P pool based on stoichiometric calculations. These findings highlight that vivianite can play a crucial role in regulating P retention in coastal sediments.

In the environment, vivianite frequently contains other divalent cations, such as manganese (Mn) and magnesium (Mg), which substitute Fe in the crystal structure. The second experiment investigated whether Mn or Mg is preferentially incorporated at varying salinities and how isomorphic substitution alters crystal structure and morphology. The synthesis of nineteen vivianites with varying Mn and/or Mg concentrations at different salinities revealed that, at low ionic strength, both Mn and Mg effectively substitute for Fe in the crystal struc-

ture, with a preference for Mn at higher ionic strength. Vivianite has two distinct Fe atom positions. Substitution of Fe by Mn and/or Mg occurred preferentially at the Fe atom position, which can conduct intervalence charge transfer, stabilizing vivianite against oxidation. Thus, isomorphic substitution may directly impact the oxidation behavior of vivianite. Furthermore, isomorphic substitution led to smaller, rougher crystals with lower crystallinity. These observed changes may impact the reactivity of vivianite in natural environments and thus isomorphic substitution should be considered when studying the reactivity of vivianite.

Environmental changes, including sea level rise, may enhance sulfide formation in currently non-sulfidic sediments containing vivianite, leading to thermodynamically unstable conditions for vivianite. The final experiment studied the in-situ stability of unsubstituted and Mn-Mg-substituted vivianite mixed with sea sand and with or without calcium carbonate. The mixes were incubated for 56 days at two intertidal field plots, one with low sulfide concentrations and one with high sulfide concentrations. Incubating unsubstituted and Mn-Mg-substituted vivianite under contrasting sulfide concentrations revealed partial vivianite dissolution, which was significantly enhanced by isomorphic substitution. Most of the remaining mineral phase was still characterized as vivianite, indicating that some vivianite persisted over the experimental duration. At low sulfide conditions, green rust minerals were the major transformation product, likely adsorbing some of the released phosphate. Fe-sulfide mineral formation dominated at the high sulfide plot, resulting in an enhanced P loss from the mesh bags due to their low sorption capacity for phosphate. The presence of calcium carbonate as a phosphate sorption site lowered moderately phosphate loss. These findings demonstrate that sediments containing vivianite may serve as a source of bioavailable phosphate when geochemical conditions change.

This thesis provides new experimental approaches to study and quantify vivianite (trans)formation processes in-situ. The findings highlighted fast in-situ formation kinetics, while in-situ vivianite dissolution was slow under studied conditions. Fast in-situ formation kinetics suggest that vivianite formation may regulate P retention in environments with both fluctuating and stable geochemical conditions. By changing crystal structure and morphology, isomorphic substitution increased the dissolution and transformation extent. However, due to

observed slow in-situ dissolution, vivianite may be a stable P retention phase under short-term environmental perturbations. Nevertheless, long-term destabilizing conditions might result in complete dissolution and weaken the sedimentary P retention capacity. While the findings emphasize the significance of vivianite as a P retention phase in low-saline coastal sediments, they may also be applicable to understanding vivianite (trans)formation processes in other environmental systems, such as limnic sediments and wetland soils. Additionally, these results have implications for other research fields, such as water quality remediation and industrial P recovery.

Zusammenfassung

Phosphor (P) ist ein wesentlicher Nährstoff für die Primärproduktion in aquatischen Ökosystemen, aber übermäßiger P Eintrag kann zur Eutrophierung dieser Ökosysteme führen. Wie P in Sedimenten gebunden ist, wirkt sich auf dessen Bioverfügbarkeit aus. Unter reduzierenden, sulfid-freien Bedingungen kann das eisenhaltige Phosphatmineral Vivianit eine wesentliche Rolle bei der P-Bindung in Küstensedimenten spielen und somit die Wasserqualität positiv beeinflussen. Trotz der Bedeutung von Vivianit für die Regulierung der P-Verfügbarkeit in Küstensedimenten sind die in-situ Bildung, Zusammensetzung und Stabilität von Vivianit nur unzureichend untersucht. In dieser Doktorarbeit wurden Feldexperimente mit einer Laborstudie kombiniert, um die Bildungs- und Umwandlungsprozesse von Vivianit in gezeitenbeeinflussten Sedimenten und den Einfluss der isomorphen Substitution auf diese Prozesse aufzudecken. Diese Erkenntnisse bieten wertvolle Einblicke in die Prozesse des P-Kreislaufs in Küstensedimenten und sind bedeutend für die Entwicklung industrieller Anwendungen, die darauf abzielen, den anthropogenen P-Kreislauf zu schließen.

Im ersten Teil der Arbeit wurde eine Methode entwickelt, bei der isotopisch ^{57}Fe -markiertes Ferrihydrit mit dem Sediment vermischt wurde, um die Vivianitbildung in-situ in gezeitenbeeinflussten Sedimenten zu verfolgen. Mit dieser Methode konnte gezeigt werden, dass sich Vivianit innerhalb von sieben Wochen in gezeitenbeeinflussten Sedimenten mit günstigen geochemischen Bedingungen bilden kann. Die Adsorption von Phosphat an Ferrihydrit war ein wesentlicher Vorläufer für die Bildung von Vivianit. Die reduktive Auflösung des Ferrihydrits bildete wahrscheinlich lokale Bedingungen, welche nötig waren, um die Vivianitbildung auszulösen. Während das gebildete Vivianit nur ein kleiner Teil des Eisen (Fe)-Pools war (bis zu 15 %), machte es bis zu 72% des P-Pools aus basierend auf stöchiometrischen Berechnungen. Diese Ergebnisse zeigen, dass Vivianit eine entscheidende Rolle bei der Regulierung der P-Retention in Küstensedimenten spielen kann.

In der Umwelt enthält Vivianit häufig andere zweiwertige Kationen, wie Mangan (Mn) und Magnesium (Mg), die in der Kristallstruktur Fe ersetzen. Im

zweiten Experiment wurde untersucht, ob Mn oder Mg bei unterschiedlichen Salzgehalten bevorzugt eingebaut wird und wie die isomorphe Substitution die Kristallstruktur und Morphologie verändert. Die Synthese von neunzehn Vivianiten mit unterschiedlichen Mn- und/oder Mg-Konzentrationen bei verschiedenen Salzgehalten ergab, dass bei niedriger Ionenstärke sowohl Mn als auch Mg Fe in der Kristallstruktur gleichwertig ersetzen können, wobei Mn bei höherer Ionenstärke bevorzugt wurde. Vivianit weist zwei unterschiedliche Fe-Atompositionen auf. Die Substitution von Fe durch Mn und/oder Mg fand vorzugsweise an der Atomposition statt, welche Elektronentransfer ausführen kann, wodurch Vivianit gegen Oxidation stabilisiert wird. Somit kann sich die isomorphe Substitution wahrscheinlich direkt auf das Oxidationsverhalten von Vivianit auswirken. Außerdem führte die isomorphe Substitution zu kleineren, raueren Kristallen mit geringerer Kristallinität. Diese beobachteten Veränderungen könnten sich auf die Reaktivität von Vivianit in der Umwelt auswirken, weshalb die isomorphe Substitution bei der Untersuchung der Reaktivität von Vivianit berücksichtigt werden sollte.

Umweltveränderungen, einschließlich des Anstiegs des Meeresspiegels, könnten die Bildung von Sulfid in derzeit nicht sulfidischen Sedimenten, die Vivianit enthalten, verstärken und zu thermodynamisch instabilen Bedingungen für Vivianit führen. Das letzte Experiment untersuchte die in-situ Stabilität von unsubstuiertem und Mn-Mg-substituiertem Vivianit, gemischt mit Meeressand und mit oder ohne die Zugabe von Kalziumkarbonat. Die Mischungen wurden 56 Tage lang in zwei Gezeitenzonen inkubiert, von denen ein Standort eine niedrige und der andere eine hohe Sulfidkonzentration aufwies. Die Inkubation von unsubstuiertem und Mn-Mg-substituiertem Vivianit bei unterschiedlichen Sulfidkonzentrationen ergab eine teilweise Auflösung von Vivianit, die durch die isomorphe Substitution deutlich verstärkt wurde. Der größte Teil der verbleibenden Mineralphase wurde weiterhin als Vivianit charakterisiert, was darauf hindeutet, dass ein Teil des Vivianits über die Versuchsdauer erhalten blieb. Bei niedrigen Sulfidkonzentrationen war Grüner Rost das Hauptumwandlungsprodukt, das wahrscheinlich einen Teil des freigesetzten Phosphats adsorbierte. Bei hohem Sulfidgehalt dominierte die Bildung von Fe-Sulfidmineralen, welche aufgrund der geringen Sorptionskapazität für Phosphat zu einem erhöhten P-Verlust führte. Ein erhöhtes Sorptionspotenzial für Phosphat durch die Zu-

gabe von Kalziumkarbonat könnte den Phosphatverlust geringfügig verringern. Diese Ergebnisse zeigen, dass vivianithaltige Sedimente als Quelle für bioverfügbares Phosphat dienen können, wenn sich die geochemischen Bedingungen ändern.

Diese Arbeit liefert neue experimentelle Ansätze zur Untersuchung und Quantifizierung von Umwandlungs- und Bildungsprozessen von Vivianit. Die Ergebnisse zeigen eine schnelle in-situ Bildungskinetik, während die Auflösung von Vivianit unter den untersuchten Bedingungen langsam verläuft. Die schnelle in-situ Bildungskinetik deutet darauf hin, dass die Vivianitbildung die P-Retention in Umgebungen mit sowohl schwankenden als auch stabilen geochemischen Bedingungen regulieren kann. Die Veränderungen der Kristallstruktur und -morphologie durch isomorphe Substitution erhöhten das Ausmaß der Auflösung und Umwandlung des Vivianits. Aufgrund der langsamen in-situ Auflösung könnte Vivianit bei kurzfristigen Umweltstörungen eine stabile P-Retentionsphase darstellen. Langfristig destabilisierende Bedingungen könnten jedoch zu einer vollständigen Auflösung führen und die P-Retentionskapazität des Sediments schwächen. Die Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung von Vivianit als P-Retentionsphase in salzarmen Küstensedimenten, könnten aber auch für das Verständnis von Bildungs- und Umwandlungsprozessen von Vivianit in anderen Umweltsystemen, wie limnischen Sedimenten und Böden in Feuchtgebieten, von Bedeutung sein. Darüber hinaus haben diese Ergebnisse Auswirkungen auf andere Forschungsbereiche, wie die Gewässer-sanierung und die industrielle P-Rückgewinnung.