



Doctoral Thesis

**Changes in copper and cadmium solubility and speciation induced by soil redox dynamics
Competitive metal sulfide formation and interactions with natural organic matter**

Author(s):

Fulda, Beate

Publication Date:

2013

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-00994281> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH No. 21200

Changes in copper and cadmium solubility and speciation induced by soil redox dynamics - Competitive metal sulfide formation and interactions with natural organic matter

A dissertation submitted to
ETH ZURICH
for the degree of
DOCTOR OF SCIENCE

presented by
BEATE FULDA
Dipl. Geoökol., University of Bayreuth

born November 4, 1981
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ruben Kretzschmar, examiner
Dr. Andreas Voegelin, co-examiner
Dr. Géraldine Sarret, co-examiner

2013

Summary

The accumulation of trace metals from anthropogenic emissions in periodically flooded soils, like riparian floodplain or paddy soils, raised the concern of their potential release to adjacent surface and groundwater resources and their transfer into the human food chain. Reliable estimations of the respective risks require a detailed mechanistic understanding of the processes controlling trace metal solubility in these environmental systems. Periodically flooded soils are characterized by strong variations in soil redox conditions, which influence trace metal sorption-desorption and precipitation-dissolution reactions. The microbial reduction of sulfate to sulfide and subsequent precipitation of chalcophile trace metals as sparingly soluble sulfides is considered to be a key process for the sequestration of potential toxic trace metals during periods of high water levels, and may further influence their remobilization potential upon soil reoxidation. However, the sulfur content of freshwater wetland soils is in general low, which implies that if these soils are highly contaminated the amount of trace metals may exceed the present pool of reducible sulfate. In previous studies it was suggested that under such conditions, the extent to which individual metals are sequestered and potentially immobilized in metal sulfides depends on the thermodynamic stability of their respective sulfide minerals (e.g., $\text{CuS} > \text{CdS}$) as well as on the kinetics of metal resupply and sulfide precipitation. The aim of this thesis was to investigate redox-induced changes in copper (Cu) and cadmium (Cd) solubility and solid-phase speciation in periodically flooded soils during soil reduction and subsequent reoxidation with special focus on competitive metal sulfide formation and interactions with natural organic matter.

Laboratory soil incubation experiments with a Cu and Cd spiked paddy soil at various metal-to-sulfate ratios revealed that Cu and Cd solubility and solid-phase speciation during soil reduction and reoxidation is influenced by several factors and processes. Cu as a redox active metal was rapidly reduced from Cu(II) to Cu(I) and Cu(0). X-ray absorption spectroscopy results suggested

that in the absence of sufficient amounts of biogenic sulfide, i.e. prior to sulfate reduction or at high metal-to-sulfate ratios, Cu(I) was stabilized by binding to reduced organic sulfur groups (S_{org}) of natural organic matter. Additional model experiments, investigating Cu redox transformation and complexation by reduced and oxidized soil humic acid (HA), revealed that Cu(I) binding by HA likely involves the contribution of nitrogen and sulfur ligands. It was further shown that HA can act as an electron donor and acceptor for Cu redox transformation, which is a possible pathway for the formation of Cu(I) and Cu(0) in soils. In the presence of moderate to high reducible sulfate amounts, formation of amorphous Cu-sulfide phases was observed during major sulfate reduction. Although, Cu was found to be the dominant sulfide forming metal under all sulfate scenarios, X-ray absorption spectroscopy results suggested the formation of nanometer-sized and/or poorly crystalline Cd-sulfide even at very high metal-to-sulfate ratios. The stronger adsorption of Cu in soils compared to Cd and to some extent also the formation of Cu(I)- S_{org} and Cu(0) may have attenuated the competitive effect of Cu on Cd during sulfide precipitation. Nevertheless, the decrease in Cd solubility and extractability during soil reduction was shown to be closely related to the initial metal-to-sulfate ratios. Under strongly sulfate limited conditions, Cd remained in a labile form over several weeks of soil flooding. Upon reaeration, Cu(0) and Cd-sulfide were rapidly oxidized while oxidative dissolution of Cu-sulfide appeared to be rather slow. Therefore, the remobilization potential of Cu and Cd upon soil reoxidation differs and is at least for Cu influenced by the solid phase speciation of the previous reduction period.

The results presented in this thesis demonstrate that the dynamics of trace metals in multi-metal contaminated soils under fluctuating redox conditions is a complex interplay of their specific biogeochemical behavior, i.e. redox activity, sorption affinity, and metal sulfide stability, as well as depends on soil chemical factors like the amount of reducible sulfate and factors that influence the reductive processes in the soil, i.e. duration of flooding period or temperature. The observed transformation processes and dynamics of Cu and Cd may provide valuable information for the prediction of trace metal mobilization in multi-metal contaminated floodplain soils as well as for the risk assessment of the soil-plant transfer of trace metals in agricultural used wetlands, like paddy soils.

Zusammenfassung

Die in Folge anthropogener Emissionen auftretende Schwermetallbelastung periodisch gefluteter Böden (z.B. Flussauen, Reisfelder) birgt die Gefahr der Freisetzung akkumulierter Schwermetalle in angrenzende Oberflächen- und Grundwässer sowie deren Aufnahme in die Nahrungskette. Eine verlässliche Abschätzung dieser Risiken erfordert ein detailliertes, mechanistisches Verständnis der Prozesse, die die Schwermetalllöslichkeit in diesen Umweltsystemen kontrollieren. Periodisch geflutete Böden sind durch starke Schwankungen des Redoxpotentials charakterisiert, wodurch sowohl Sorption und Desorption, als auch Ausfällungs- und Lösungsprozesse von Schwermetallen beeinflusst werden. Die mikrobielle Reduktion von Sulfat zu Sulfid, und die damit verbundene Ausfällung von chalkophilen Schwermetallen als schwerlösliche Metallsulfide, sind wichtige Prozesse für die Sequestrierung potentiell toxischer Schwermetalle während der Überflutung von Böden. Weiterhin kann Metallsulfidbildung das Mobilisierungspotential von Schwermetallen während des Wechsels von anoxischen zu oxischen Bedingungen beeinflussen. Der Schwefelgehalt von Böden in süßwasserbeeinflussten Feuchtgebieten ist jedoch in der Regel gering, weshalb im Fall einer starken Kontamination dieser Böden, der Gehalt an Schwermetall den reduzierbaren Sulfatgehalt weit übersteigen kann. Frühere Studien weisen darauf hin, dass unter diesen Bedingungen die thermodynamische Stabilität der einzelnen Metallsulfide (z.B. $\text{CuS} > \text{CdS}$), sowie die Kinetik der Metallnachlieferung und Sulfidausfällung bestimmt, bis zu welchem Ausmass verschiedene Schwermetallsulfide gefällt und damit Schwermetalle immobilisiert werden können. Das Ziel dieser Dissertation war, redoxprozessbedingte Änderungen in der Löslichkeit und Festphasenspezifizierung von Kupfer (Cu) und Cadmium (Cd) in periodisch gefluteten Böden während der Bodenreduktion und nachfolgender -oxidation zu untersuchen. Das Augenmerk lag hierbei auf dem Effekt der kompetitiven Metallsulfidbildung und der Interaktion mit der organischen Bodensubstanz.

In einem Laborexperiment wurde einem im Reisanbau genutzten Boden Cu und Cd zugegeben und bei unterschiedlichen Metall/Sulfat-Verhältnissen unter anoxischen und nachfolgend oxischen Bedingungen inkubiert. In diesem Experiment wurde gezeigt, dass die Löslichkeit und Festphasenspezifizierung von Cu und Cd unter wechselnden Redoxbedingungen durch mehrere Faktoren und Prozesse beeinflusst wird. Cu, als ein redoxaktives Metall, wurde sehr schnell von Cu(II) zu Cu(I) und metallischem Cu(0) reduziert. Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen wiesen darauf hin, dass in Abwesenheit von ausreichenden Mengen an biogenem Sulfid (d.h. vor Beginn der Sulfatreduktion oder in Folge hoher Metall/Sulfat-Verhältnisse), Cu in Form von Cu(I) an reduzierte organische Schwefelgruppen (S_{org}) der organischen Bodensubstanz gebunden wird. In einem zusätzlichen Modellexperiment zur Untersuchung der Redoxtransformation und Bindung von Cu durch reduzierte und oxidierte Huminsäure wurde ebenfalls gezeigt, dass bei der Bindung von Cu(I) an reduzierte Huminsäure sowohl Stickstoff- als auch Schwefelgruppen beteiligt sind. Weiterhin hat dieses Experiment verifiziert, dass Huminsäure als Elektronendonator und -akzeptor für die Redoxtransformation von Cu dient, was zur Bildung von Cu(I) und Cu(0) in Böden führen kann. Bei moderaten bis hohen Sulfatgehalten im Boden wurde Cu als amorphes Cu-Sulfide ausgefällt. Obwohl Cu die Metallsulfidbildung dominiert hat, konnte sich dennoch selbst bei sehr hohen Metall/Sulfat-Verhältnissen Cd-Sulfid bilden. Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Cd-Sulfidpräzipitate eine sehr geringe Grösse und/oder eine geringe Kristallinität aufweisen. Mögliche Faktoren die zu einer verminderten Konkurrenz zwischen Cu und Cd während der Metallsulfidfällung geführt haben können sind die im Vergleich zu Cd hohe Bindungsaffinität von Cu in Böden und zum Teil auch die Bildung von Cu(I)- S_{org} und Cu(0). Die Abnahme der Cd-Löslichkeit und -Extrahierbarkeit während der Reduktion war dennoch eng mit den ursprünglichen Metall/Sulfat-Verhältnissen verbunden. Unter stark sulfatlimitierten Bedingungen verblieb Cd auch unter anoxischen Bedingungen über mehrere Wochen in einer labilen Form. Nach der Wiederbelüftung des Bodens wurden metallisches Cu(0) und Cd-Sulfid schnell oxidiert, wohingegen die oxidative Auflösung von Cu-Sulfid langsamer erfolgte. Das Mobilisierungspotential von Cu und Cd während der Oxidation des Bodens ist daher

unterschiedlich und kann, zumindest für Cu, durch die während der Reduktion gebildeten Festphasen bestimmt werden.

Die in dieser Dissertation präsentierten Resultate zeigen, dass die Schwermetалldynamik in kontaminierten Böden unter wechselnden Redoxbedingungen ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Faktoren ist: Dazu gehören das biogeochemische Verhalten einzelner Schwermetalle, d.h. deren Redoxaktivität, Bindungsvermögen im Boden und die Stabilität ihrer Metallsulfide, sowie bodenchemische Faktoren, wie die Verfügbarkeit von reduzierbarem Sulfat und Faktoren, die die Reduktionsprozesse im Boden beeinflussen, wie die Überflutungsdauer oder das Temperaturregime. Die in dieser Arbeit aufgezeigten Umwandlungsprozesse und die damit verbundene Dynamik von Cu und Cd können einen wichtigen Beitrag für die Vorhersage der Schwermetallmobilisierung in kontaminierten periodisch gefluteten Böden leisten, sowie Anwendung in der Gefahrenbewertung der Aufnahme von Schwermetallen in Pflanzen in landwirtschaftlich genutzten, redoxbeeinflussten Böden (z.B. Reisfelder), finden.