



Université catholique de Louvain
Faculté d'Ingénierie Biologique, Agronomique et Environnementale
Département des Sciences du Milieu et de l'Aménagement du Territoire
Unité des Sciences du Sol

Acid Neutralisation and Sulphur Retention in S-Impacted Andosols

THOMAS DELFOSSE
MAI 2005

Thèse présentée en vue de l'obtention
du grade de docteur en Sciences Agronomiques
et Ingénierie Biologique

Jury members:

President:	Prof. J. Dufey (UCL, Belgium)
Promotors:	Prof. B. Delvaux (UCL, Belgium)
	Dr. P. Delmelle (ISSEP, Belgium)
Readers:	Prof. F. Macias (U. de Santiago de Compostela, Spain)
	Prof. R. Merckx (KUL, Belgium)
	Prof. E. Van Ranst (RUG, Belgium)

Caminante, no hay camino. Se hace el camino al andar

Antonio Machado

Acknowledgments

Mes premiers remerciements vont au Professeur Bruno Delvaux qui a accepté d'encadrer cette thèse et qui m'a témoigné son soutien et sa confiance. Ses précieux conseils, ses qualités humaines, son enthousiasme inaltérable et sa passion pour la recherche m'ont beaucoup appris et guidé tout au long de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma vive reconnaissance et mon profond respect.

Cette thèse doit beaucoup au Dr Pierre Delmelle, initiateur de ce projet. Sa rigueur scientifique, sa conception de la recherche et son esprit d'ouverture m'ont conduit à une perpétuelle remise en question. Qu'il soit remercié ici pour sa présence indéfectible, son soutien et son amitié.

Je voudrais également remercier les Professeurs Joseph Dufey, Felipe Macias, Roel Merckx et Eric Van Ranst, lecteurs du présent travail, dont les remarques et conseils judicieux en ont sensiblement amélioré la qualité .

Cette thèse n'aurait pas eu lieu sans le soutien financier du Fonds pour la formation à la Recherche dans l'Industrie et dans l'Agriculture (F.R.I.A.). L'aide technique et logistique de l'Instituto Nicaragüense de Estudios Territoriales (INETER) m' a également été fort précieuse pour le travail de terrain.

Mes remerciements s'adressent aussi aux Professeurs Adrien Herbillon, pour ses nombreux conseils avisés, Joseph Dufey, pour ses remarques judicieuses en physico-chimie, Philippe Sonnet pour son éclairage en minéralogie, géologie et informatique et le docteur Françoise Elsass pour m'avoir emmené sur les terrains escarpés de la microscopie électronique.

Je suis également très reconnaissant envers Anne, Claudine, André et Patrick pour leur aide inestimable au laboratoire et leur amitié.

Quelques années dans l'unité SOLS changent indéniablement un homme (mais également une femme me feraient remarquer mes charmantes collègues). Entourés de personnages hauts en couleur, il a fait bon manger ensemble à la Rive, observer les nouvelles collection d'été sur la place des Sciences, discuter et élaborer de grandes théories à la pause café, faire les zouaves à la radio, transpirer sur un terrain de volley, bref être ensemble tout simplement ! Merci donc à vous, Anne, Claudine, André, Patrick, Claire, Marie-Christine, Françoise, Bruno, Joseph, Philippe, Adrien, Pierre, Vincent, Nathalie, Hugues, François, Martha, Céline, Grégoire, Sophie, Eléonore, Florence et Séverine. Je n'oublie pas les nombreux mémorants qui n'ont cessé d'animer le laboratoire. Je pense en particulier à Michel sans qui une grande partie des résultats présentés ici n'auraient pu voir le jour.

Notre Faculté (et même notre Université) est une grande famille dont les membres sont toujours prompts à donner un peu de leur temps. Du temps précieux j'en ai pris à beaucoup, mais peut-être plus particulièrement à Baudouin, Christine, Eric, Fabrice, Jean-François, Olivier, Pascal et Yolanda. Merci aussi à ceux qui ont pris de leur temps pour faire vivre l'ACFA.

Que Don Francisco soit également remercié pour son accueil et ses merveilleux jus. Que Félic entend résonner mon klaxon, qu'il sache qu'il a grandement participé à la réussite de nos missions. Que les enfants du Barrio Panama gardent leurs sourires, ils font partie des nombreuses personnes qui m'ont fait aimer le Nicaragua.

Mes quelques voyages m'ont permis de croiser de nombreuses personnes de grande qualité humaine et scientifique : Andrea, Andrew, Eduardo, Eric, François, Frédéric, Glyn, John, Julie, Llynur, Loïs, Nico, Otto, Pedro, Wilfried et l'incroyable homme du lac Arenal. Des bons moments j'en ai aussi vécu ces dernières années avec Olivier, Nicolas, Michael, François, Grégoire, le GDJ, la XI^{ème}, les pédos, et tant d'autres! Qu'ils soient ici remerciés.

Mes remerciements vont aussi à ma Famille pour tout ce qu'elle m'a donné. Enfin, je réserve ces dernières lignes à Thérèse qui, avec beaucoup de tendresse, a su m'encourager et faire preuve d'une grande patience tout en prenant soin de notre petit bout qui ne va pas tarder à pointer son nez.

Contents

Acknowledgments	v
Table of Content	vii
Summary	xi
Résumé	xii
Resumen	xiii
1 Introduction and Objectives	1
1.1 General introduction	1
1.2 General objectives	3
1.3 Thesis outline	4
2 General Overview	7
2.1 Acid pollution and soil acidification	7
2.1.1 Detrimental effects of soil acidification	8
2.1.2 Environmental impacts of volcanic acid emissions	9
2.2 The sulphur cycle	10
2.2.1 Global sulphur cycle	10
2.2.2 Sulphur cycling in soils	12
2.2.3 Inorganic sulphate retention in soils	15
2.3 Environmental setting	21
2.3.1 Masaya volcano	21
2.3.2 Description of the area	24
I Acid Neutralisation and Fates of S, Cl & F	27
3 Acid Neutralising Capacity of Masaya Andosols	29
3.1 Introduction	30
3.2 Environmental setting	31
3.3 Materials and methods	34
3.4 Results	37
3.4.1 Morphology	37
3.4.2 Physico-chemical properties	37
3.4.3 Total element content and selective extractions	38
3.5 Discussion	40
3.5.1 Soil weathering stage and properties	40
3.5.2 Soil pH and exchangeable base cations	45

3.5.3	Sulphur storage and net acidification of soils	47
3.6	Conclusions	51
4	S, Cl and F Retention	53
4.1	Introduction	54
4.2	Material and methods	55
4.2.1	Study area	55
4.2.2	Soil survey	56
4.2.3	Soil analyses	57
4.3	Results and discussion	57
4.3.1	Sulphate retention	57
4.3.2	Chloride retention	63
4.3.3	Fluoride retention	63
4.3.4	Sulphate, chloride and fluoride distribution	65
4.3.5	Environmental issues	67
4.4	Conclusions	69
5	Dynamic of Acid Neutralisation	71
5.1	Summary	71
5.2	Introduction	72
5.3	Materials and methods	73
5.3.1	Collection and leaching of undisturbed columns	73
5.3.2	Cation and anion exchange resins, and test-minerals	76
5.4	Results	78
5.4.1	Column leaching experiment	78
5.4.2	Cation and anion exchange resins, and test-minerals	83
5.5	Discussion	85
5.5.1	Column variability and experimental quality	85
5.5.2	Soil properties and ion mobility	86
5.5.3	Stability of basic aluminium sulphate minerals	87
5.5.4	Acid neutralisation in Andosols	87
5.5.5	Ion exchange and weathering in situ	90
5.5.6	Environmental issues	91
5.6	Conclusion	91
II	Retention and Distribution of SO_4^{2-}	93
6	Sulphate Extraction	95
6.1	Introduction	96
6.2	Materials and methods	97
6.2.1	The soils	97
6.2.2	Sulphate extractions	98
6.3	Results	98
6.4	Discussion	99
6.4.1	Pool of adsorbed SO_4^{2-}	99
6.4.2	Dissolution of Al-hydroxy-sulphate minerals	101
6.4.3	Oxalate and NH_4F as inorganic SO_4^{2-} extractants	102

6.4.4	Occlusion as a mechanism of SO_4^{2-} retention	103
6.4.5	Minerals involved in SO_4^{2-} occlusion	104
6.4.6	The influence of S deposition on SO_4^{2-} retention pattern	105
6.4.7	Sulphate retention, weathering and net acidification	108
6.5	Conclusion	108
7	Basic Aluminium Sulphate Minerals	111
7.1	Introduction	112
7.2	Materials and methods	113
7.3	Results	113
7.4	Discussion	114
7.5	Conclusion	121
8	Sulphate Sorption Isotherms	123
8.1	Introduction	124
8.2	Materials and methods	125
8.2.1	Sulphate sorption equilibria	125
8.3	Results	126
8.3.1	Sulphate sorption isotherms	126
8.3.2	Sulphate retention index	129
8.4	Discussion	129
8.4.1	Sulphate sorption and soil constituents	129
8.4.2	Sorption-precipitation continuum	133
8.5	Conclusion	136
III	Environmental and Agronomical Issues	137
9	Impacts of Volcanic Emissions	139
9.1	Improving critical load models for acid deposition	139
9.2	Counteracting fumigation	141
9.3	Potential impacts	142
9.3.1	Impacts of the 1783 Laki fissure eruption	143
9.3.2	Impacts of Nyamuragira and Nyiragongo volcanoes	146
10	Conclusions and Perspectives	151
10.1	Regulation of volcanic acid depositions	151
10.2	Sulphate retention	153
10.3	Further perspectives	154
A	Profiles description	157
B	Rainwater sampling	159
	References	161
	List of Publications	177

Summary

While Andosols have a proven capacity to buffer acid inputs, their long-term chemical response to elevated acid deposition remains poorly known. In this respect, the high anion retention capacity of Andosols constitutes a key parameter. Yet, the mechanisms involved in anion retention, especially sulphate, are still a matter of scientific debate. In this study, we report on the impacts of volcanogenic S and acid depositions on (i) the sulphate distribution and (ii) the processes involved in the neutralisation of the acid inputs, in two distinct soil series located downwind from Masaya volcano (Nicaragua), one of the world's largest natural source of SO₂. The first series corresponds to weathered Eutric Andosols rich in allophanic constituents and the second series to weakly developed Vitric Andosols rich in volcanic glass.

Long-term acid gas emission by Masaya volcano has led to important changes in the chemistry of the Andosols downwind. Sustained acid inputs have decreased the pH and exchangeable base cations contents in both Vitric and Eutric soils. These soils also show substantial S enrichment (up to 5470 mg S kg⁻¹). However, these changes do not affect the soil acid neutralising capacity of the solid phase (ANC_s) in a significant way. Despite the larger ANC_s of the Vitric comparatively to the Eutric Andosols, soil pH was less in the Vitric than in the Eutric Andosols. This is related to the naturally and kinetically different mechanisms involved in the regulation of the volcanogenic acid fluxes: mineral weathering (slow kinetics) is the dominant process in Vitric Andosols, whereas cation exchange and sulphate sorption (rapid kinetics) significantly contribute to regulate proton consumption in Eutric Andosols.

Formation of basic aluminium sulphate (BAS) [(K,Na)_nAl_x(OH)_y(SO₄)_z] minerals in soils exposed to volcanogenic S-rich acid inputs was inferred from the results of selective extraction experiments (NH₄F, KH₂PO₄ and oxalate). Precipitation of BAS probably constitutes the most effective inorganic SO₄²⁻ retention mechanism (9-51% of total S), SO₄²⁻ adsorption onto soil constituents (1-36% of total S) and occlusion into short-range ordered minerals (0-22% of total S), probably governed by ferrihydrite, constituted additional effective inorganic SO₄²⁻ retention processes.

Using transmission electron microscopy coupled with energy-dispersive analysis, we provide the first direct evidence of BAS minerals in soils. BAS minerals can form in these Andosols, because of the large inputs of H⁺ and SO₂ and the availability of readily weatherable volcanic glass, which acts as an effective source of Al. Surface precipitation, i.e. two-dimensional chemisorption followed by three-dimensional nucleation and precipitation, rather than direct precipitation from solution, is likely the formation pathway of BAS particles in these soils.

Résumé

Malgré une capacité importante à neutraliser les apports acides, le fonctionnement à long terme des Andosols est aussi susceptible d'être affecté par les dépôts acides. A cet égard, la capacité de rétention anionique élevée des Andosols constitue un paramètre clef. Or, les mécanismes de rétention des anions, en particulier du sulfate, demeurent un sujet controversé. Nous étudions ici les effets de dépôts acides et soufrés d'origine volcanique sur (i) la distribution du sulfate et (ii) les processus impliqués dans la neutralisation des apports acides, dans deux séries d'Andosol contrastées exposées aux émissions du volcan Masaya (Nicaragua), une des principales sources naturelles de SO_2 atmosphérique. La première série comprend des Andosols Vitriques possédant une réserve importante de minéraux altérables de nature vitreuse et la seconde est constituée d'Andosols Eutriques, plus évolués, possédant des teneurs élevées en minéraux secondaires à organisation cristalline à courte distance.

Les émissions prolongées de gaz acides provenant du volcan Masaya modifient fortement la chimie des sols exposés à ces apports. Ainsi, le pH et les teneurs en cations échangeables des Andosols Vitriques et Eutriques diminuent alors que la concentration totale en S augmente (jusqu'à $5470 \text{ mg S kg}^{-1}$) en réponse aux apports d'acides. Par contre, la capacité de la phase solide de ces sols à neutraliser l'acidité (ANC_s) n'est pas significativement affectée. Malgré une ANC_s plus élevée dans les Andosols Vitriques comparativement aux Andosols Eutriques, le pH de ces sols est plus faible parce que les mécanismes impliqués dans la régulation des flux de protons sont différents : ceux-ci s'opèrent principalement par des réactions lentes d'altération minérale dans les Andosols Vitriques et par des réactions rapides impliquant l'échange ionique et la sorption d'anions sulfates dans les Andosols Eutriques.

Sur base d'extractions sélectives (NH_4F , KH_2PO_4 et oxalate), l'immobilisation sous forme de minéraux hydroxy-alumino-sulfatés $[(\text{K},\text{Na})_n\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z]$ apparaît comme le mécanisme de rétention du SO_4^{2-} inorganique le plus important (9-51% du S total), l'adsorption du SO_4^{2-} à la surface de constituants du sol (1-36% du S total) et le piégeage du SO_4^{2-} (0-22% du S total), vraisemblablement au sein d'oxydes de fer mal cristallisés, constituent également des processus efficaces de rétention du sulfate inorganique.

Nous mettons en évidence par observation directe, pour la première fois, la présence de minéraux hydroxy-alumino-sulfatés dans des sols par microscopie électronique à transmission couplée à une sonde analytique EDS. La formation de ces minéraux est elle-même favorisée par l'apport considérable de sulfate d'origine volcanique et l'hydrolyse intense des verres qui libère l'aluminium en solution. La précipitation à la surface des phases adsorbantes plutôt que la précipitation directe en solution semble être le mécanisme de formation des minéraux hydroxy-alumino-sulfatés dans ces sols.

Resumen

A pesar de la elevada capacidad de los Andosoles al búfer ácido, el funcionamiento a largo plazo de los mismo puede ser afectado por los depósitos ácidos. A éste respecto, la alta capacidad de retención de aniones de los Andosoles constituye un parámetro clave. Todavía, los mecanismos implicados en la retención de aniones, especialmente sulfatos, es un asunto del debate científico. En este estudio, se detallan los efectos de las depósitos ácidas sobre (i) la distribución de sulfato y (ii) los procesos implicados en la neutralización del aporte ácido volcánico en dos series de Andosoles contrastados de Vítreos y Eútricos. Los Andosoles Vítreos contienen una reserva importante de minerales alterables de naturaleza vitrosa mientras que los suelos Eútricos, más evolucionados, poseen elevadas cantidades de minerales secundarios de organización cristalina de poca distancia (alófanos, ferrihidrita).

Las emisiones prolongadas de ácidos provenientes del volcán Masaya han modificado fuertemente la composición de los suelos expuestos a éstos aportes. Así, en los Andosoles Vítreos y Eútricos, el pH y el contenido en cationes intercambiables han disminuido mientras que el contenido en sulfatos ha aumentado (hasta $5470 \text{ mg S kg}^{-1}$) debido a los ácidos aportados. Al contrario, la capacidad del suelo a neutralizar la acidez (ANC) no ha sido afectada de forma significativa. A pesar de que la ANC de los Andosoles Vítreos es mayor que en los Eútricos, el pH de éstos suelos es mas bajo ya que los mecanismos implicados en la regulación del flujo de protones son natural y cinéticamente diferentes. En los Andosoles Vítreos la regulación se realiza principalmente por alteración del mineral (cinética lenta) y en los Andosoles Eútricos por intercambio iónico (cinética rápida).

Mediante extracciones selectivas (NH_4F , KH_2PO_4 y oxalato), distinguimos tres grandes polos de sulfatos inorgánicos : (i) el polo de sulfato adsorbido a la superficie del suelo, (ii) el polo inmovilizado en minerales hidroxi-alumino-sulfatados $[(\text{K},\text{Na})_n\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z]$ y (iii) un polo ocluido en el seno de óxidos de hierro mal cristalizados del tipo de la ferrihidrita. La precipitación de minerales hidroxi-alumino-sulfatados constituye probablemente el mecanismo de la retención de S inorgánico más efectivo (9-51% de S total).

Hemos puesto en evidencia, por observación directa, la presencia de minerales hidroxi-alumino-sulfatos en los suelos por microscopia electrónica de transmisión acoplada a una sonda analítica EDS. La formación de estos minerales se ve favorecida principalmente por el aporte considerable de sulfato de origen volcánico y por la hidrólisis intensa de los cristales que liberan aluminio a la solución. El mecanismo implicado en la formación de los minerales hidroxi-alumino-sulfatados parecer ser la precipitación en superficie de las fases adsorbentes más que la precipitación en la solución del suelo.

