

Diss. ETH ex. B

Diss. ETH Nr. 11393

**Natural Manganese Oxides Associated with
Metallogenium-like Particles as Scavengers of
Metals in Lakes**



CatE

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH
for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
Yael Mason
BSc. MSc. Natural Sciences
born December 11, 1959
citizen of Israel

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Laura Sigg, examiner
Prof. Dr. Bernhard Wehrli, co-examiner

Zürich 1995

Abstract

Among natural particles, hydrous Mn oxides play an important role in controlling nutrients and trace metal cycles in natural waters, sediments, and soils. Mn oxides are natural oxidants of natural organic matter (NOM) and substituted phenols. Many bacteria oxidize manganese to Mn oxides which are often deposited on their surfaces. This process appears to account for most Mn(II) oxidation in natural waters. Among the Mn oxidizing bacteria, one with a characteristic "spider" shape is particularly abundant in freshwater lakes. This morphological form has been classified as the microorganism *Metallogenium*. However, the exact nature of *Metallogenium* is still a matter of debate, being regarded as a genuine organism by some and disputed by others.

Two main objectives were set in this work regarding:

- 1. the role of *Metallogenium* in the scavenging of heavy metals from the water column in lake water
- 2. the question whether the Mn(II) oxidation is biologically catalyzed

In order to accomplish these goals natural "spider"-shaped particles were sampled from the water column in Lake Zürich from the oxic/anoxic boundary and the mineralogy and morphology as well as the elemental composition and the chemical reactivity (adsorption and oxidation reactions) of this surface towards trace metals was studied in detail.

Metallogenium consists of a Mn-rich coat with the characteristic brown-gold color of Mn oxides. The use of EXAFS and XPS revealed that the dominant oxidation state of Mn is +IV.

Whereas the Mn oxide coating of *Metallogenium* is amorphous to X-ray diffraction it was determined using EXAFS to have a mineralogy characteristic of H⁺-birnessite and similar to that which is formed in the laboratory under low pH conditions from Na⁺-buserite. This structure is also similar to vernadite, a disordered MnO₂. This structure consists of layers of MnO₆ octahedra which are mainly linked together by edge sharing together with a lesser amount linked by corner sharing.

These natural particles contain: >1 % Fe, 0.4 % Zn, 0.01 % Cu and lesser amounts of Pb, Cd, Co and Ba. Zinc was found in significant amounts with a constant ratio of Zn:Mn of 0.02.

Apart from 30 % Mn oxides, calcium carbonate (≈25%), magnesium carbonate (≈2 %), phosphate (≈2-3 %), some Cl, Si, S, and Na as well as organic carbon fraction (≈10-30%) are also found in these particles.

Adsorption isotherms were carried out mostly in reactors containing lake water under N₂ at pH of 6 to 8. The results revealed a metal affinity in the order of Cu²⁺ > Mn²⁺ > Zn²⁺ and considerable large conditional stability constants (log K_{ads}) ranging from 6.6 for zinc, to 7.8 for Mn²⁺ and 10.3 for Cu²⁺ at pH 8. The magnitude of log K_{ads} for natural Mn oxides is greater compared with log K_{ads} for these metals and synthetic MnO₂. The pH dependence of adsorption is not clearly cut. Large binding capacities for

the trace metals studied of 1.8 mmol Me^{2+} adsorbed per gram MnO_2 were determined. It was also shown that copper and zinc competitively adsorb with manganese. New adsorption sites were not formed unless sufficient time (days) was given to allow oxidation of Mn^{2+} . Adsorption occurred even in the presence of a biological poison, sodium azide.

Rates of adsorption of Mn, Cu and Zn onto *Metallogenium* are comparable to Mn adsorption rates onto synthetic MnO_2 . The value of K_{os} obtained from the adsorption kinetics study yields a value of surface potential of - 36 mV. This calculation suggests that at pH 7.0 the surface of the natural Mn oxide is already negatively charged.

These results indicate that adsorption onto *Metallogenium* is primarily an abiotic process, and it is mainly the Mn oxide fraction which is responsible for binding and scavenging the metals from the water column.

The oxidation kinetics of Mn(II) by *Metallogenium* were studied in a reactor containing oxygenated lake water at pH 7 to 8.5. The oxidation of Mn(II) was successfully described with pseudo-first order kinetics in Mn(II). Rapid oxidation rates of Mn(II) by *Metallogenium* with a half life of 1 to 5 days were determined in laboratory experiments which are comparable to oxidation rates obtained in-situ in freshwaters. These rates are $\approx 4 \cdot 10^4$ faster than the abiotic catalysis. Mn(II) oxidation was inhibited by sodium azide, a biological poison and by Cu^{2+} . Oxidation of Mn(II) by *Metallogenium* showed only a weak temperature dependence as reflected by the values of the apparent activation energy of 5.8 kJ-mole⁻¹ to 20.8 kJ-mole⁻¹. pH dependence for the oxidation rate of Mn(II) by *Metallogenium* between pH 7.0 and 8.5 was not observed. It is concluded that binding of metals by *Metallogenium* can be explained by adsorption onto the Mn oxide coating, but abiotic catalysis of Mn(II) oxidation by the MnO_2 is a very slow process at the pH of freshwater. The oxidation of Mn(II) is explained by biological catalysis based on the large amount of evidence collected in this study. This is supported by observations reported in the literature that MnO_2 can be embedded in a biological polymeric matrix. This matrix would serve as the hypothesised biological catalyst. A new reaction mechanism and a rate law are suggested that combine the abiotic process of metal binding and the biological catalysis of Mn(II) oxidation. The proposed rate law differs substantially from the abiotic catalysis rate law.

Zusammenfassung

Manganoxide spielen eine sehr wichtige Rolle in der Regulierung der Kreisläufe von Spurenelementen und Nährstoffen in den natürlichen Gewässern, in Sedimenten und in Böden. Viele Bakterien haben die Fähigkeit, Mn(II) zu Manganoxiden, die oft an ihren Oberflächen abgelagert werden, zu oxidieren. Dieser Prozess ist für einen wesentlichen Teil der Mn(II)-Oxidation in natürlichen Gewässern verantwortlich. Unter den Mn-oxidierenden Bakterien sind diejenigen mit einer charakteristischen spinnenförmigen Morphologie, die als "*Metallogenium*" klassifiziert werden, besonders zahlreich in Seen. Der genaue Charakter von "*Metallogenium*" bleibt eine offene Frage, da einige Autoren es als echten Organismus betrachten, während andere dies bestreiten.

Zwei Hauptziele dieser Arbeit sind:

- die Rolle von *Metallogenium* für die Entfernung von Schwermetallen aus der Wassersäule von Seen zu untersuchen;
- die Frage zu klären, ob die Mn(II)-Oxidation durch *Metallogenium* ein biologisch katalysierter Prozess ist.

Um diese Fragen zu beantworten, wurden natürliche "spinnenförmige" Partikel aus dem Zürichsee, an der oxisch-anoxischen Grenzschicht, beprobt. Die Mineralogie, Morphologie und elementare Zusammensetzung dieser Partikel, sowie die chemische Reaktivität mit Spurenmitteln (Adsorption und Oxidation) ihrer Oberflächen wurden untersucht.

Metallogenium besteht aus einer Mn-reichen Deckschicht mit der typischen braungoldenen Farbe des Mn-Oxids. Anhand von EXAFS- und XPS-Spektren wurde gezeigt, dass der vorherrschende Oxidationszustand von Mn +IV ist.

Obwohl diese Mn-Oxidschicht mit Röntgendiffraktion amorph ist, wurde mit EXAFS die Mineralogie als H⁺-Birnessit bestimmt und als ähnlich zu Strukturen, die bei der Ansäuerung von Na⁺-Buserit entstehen. Diese Struktur ist auch ähnlich zu Vernadit, einem ungeordneten MnO₂. Diese Struktur besteht aus Schichten von MnO₆-Oktaedern, die vor allem über Kanten miteinander verbunden sind, sowie zu einem kleineren Anteil über Ecken.

Diese natürlichen Partikel enthalten > 1% Fe, 0,4% Zn, 0,01% Cu und kleinere Mengen von Pb, Cd, Co und Ba. Zink wurde in wesentlichen Mengen gefunden mit einem konstanten Verhältnis von Zn:Mn von 0,02.

Adsorptionsisothermen wurden vor allem in Seewassermedien unter N₂ bei pH 6 bis 8 aufgenommen. Die Ergebnisse zeigen Metallaffinitäten in der Reihenfolge Cu²⁺ > Mn²⁺ > Zn²⁺. Die Grössenordnung der konditionellen Stabilitätskonstanten (log K_{ads}) war beträchtlich, mit Werten von 6,6 für Zn²⁺, 7,8 für Mn²⁺ und 10,3 für Cu²⁺ bei pH 8. Diese konditionellen Konstanten sind grösser als diejenigen für synthetische MnO₂. Die pH-Abhängigkeit der Adsorption war nicht eindeutig. Hohe Bindungskapazitäten für die Spurenelemente, nämlich 1,8 mmol adsorbiertes Me²⁺ pro Gramm MnO₂, wurden bestimmt. Es wurde auch gezeigt, dass Kupfer und Zink in

Konkurrenz mit Mangan adsorbieren. Neue Adsorptionsstellen wurden erst gebildet, wenn genügend Zeit (Tage) für die Oxidation von Mn^{2+} zugelassen wurde. Adsorption trat auch in Gegenwart eines biologischen Gifts (Natriumazid) auf.

Adsorptionsraten von Mn, Cu und Zn auf *Metallogenium* waren mit denjenigen auf synthetischem MnO_2 vergleichbar. Die Adsorptionskinetik deutete darauf hin, dass bei pH 7.0 die Oberfläche des natürlichen Mn-Oxids negativ geladen ist. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Adsorption auf *Metallogenium* hauptsächlich ein abiotischer Prozess ist und dass die Mn-Oxidschicht für die Bindung und Entfernung von Metallen aus der Wassersäule verantwortlich ist.

Die Oxidationskinetik von Mn(II) durch *Metallogenium* wurde in belüftetem Seewasser bei pH 7 - 8.5 untersucht. Die Oxidation von Mn(II) kann mit einer Kinetik erster Ordnung bezüglich Mn(II) beschrieben werden. Schnelle Oxidationsraten mit Halbwertszeiten von Mn(II) von 1 bis 5 Tagen wurden in Laborversuchen bestimmt, die vergleichbar mit den in situ in Seen erhaltenen Oxidationsraten sind. Diese Raten sind ungefähr 4×10^4 mal höher als die abiotische Katalyse unter diese Bedingungen. Die Mn(II)-Oxidation wurde durch Natriumazid und durch Kupfer gehemmt. Die Mn(II)-Oxidation zeigt nur eine schwache Temperaturabhängigkeit, die durch die Werte für die Aktivierungsenergie von 5.8 - 20.8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ widerspiegelt wird. Keine pH-Abhängigkeit der Oxidationsrate von Mn(II) durch *Metallogenium* wurde im Bereich von pH 7.0 - 8.5 beobachtet.

Aufgrund vieler in dieser Arbeit gefundenen Hinweise findet die Oxidation von Mn(II) durch *Metallogenium* durch biologische Katalyse statt. Aus der Literatur ist bekannt, dass MnO_2 in *Metallogenium* in einer biologischen polymeren Matrix eingebettet ist. Diese Matrix kann als hypothetischer biologischer Katalysator wirken. Ein neuer Reaktionsmechanismus und ein Geschwindigkeitsgesetz für die Oxidation von Mn(II) werden vorgeschlagen, die den abiotischen Prozess der Metalladsorption mit der biologischen Katalyse kombinieren. Dieser Geschwindigkeitsgesetz unterscheidet sich deutlich von der abiotischen Katalyse.