

Diss. ETH No. 18056

# **Assessing the Redox Reactivity of Ferrous Iron Species associated with Clay Minerals**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES

presented by  
ANKE NEUMANN  
Dipl. Chem. ETH  
born February 11, 1980  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. René P. Schwarzenbach, examiner  
Prof. Dr. Michelle Scherer, co-examiner  
Dr. Thomas B. Hofstetter, co-examiner

Zurich 2008

# Summary

In anoxic freshwater environments, various organic pollutants can be transformed via reduction by mineral-bound Fe(II) species. Ferrous iron species associated with clay minerals are of particular interest because iron-containing clay minerals are ubiquitously present in subsurface environments and structural Fe(II) can be formed from microbial Fe(III) reduction. Finally, in contrast to Fe(III)oxy(hydr)oxides, Fe(III) in clay minerals is less susceptible to reductive dissolution, thus providing a renewable source of reduction equivalents for contaminant transformation.

This study explores the nature and reactivity of Fe(II) species in chemically reduced smectites that govern the reduction of organic contaminants. Using contaminants, i.e., nitroaromatic compounds (NACs) and polyhalogenated ethanes, as probe compounds and infrared (IR) spectroscopy, five different smectites (Arizona montmorillonite (SAz-1), Wyoming montmorillonite (SWy-2), Ölberg montmorillonite, ferruginous smectite (SWa-1), and synthetic nontronite) were investigated for the predominant reactive Fe(II) species and their possible structural environment.

The investigation of NAC transformation kinetics in differently prepared smectite suspensions revealed that octahedral Fe(II) was the predominant reductant whereas Fe(II) complexed by edge surface hydroxyl groups and Fe(II) bound to basal siloxane surfaces by ion exchange were of minor importance. The reduction kinetics in suspension of smectites containing an average total iron content ( $\sim 3$  wt%) were typical for the presence of a single type of reactive Fe(II) species. For smectites containing larger amounts of structural iron (ferruginous smectite, Ölberg montmorillonite,  $\sim 12$  wt%), however, a typical biphasic NAC transformation behavior was found, suggesting the presence of two types of Fe(II) sites exhibiting distinct reactivities. From the analysis of NAC reduction kinetics, a conceptual model was developed that includes two structural Fe(II) sites of differing reactivity and an interconversion process of reactive sites. This model enabled a comparison of Fe(II) reactivity in different smectites with

diverse iron content. In iron-rich smectites, highly reactive Fe(II) sites reacted three orders of magnitude faster than Fe(II) sites of low reactivity, which, in turn, were ten times faster compared to structural Fe(II) in smectites of average iron content.

Using mid- and near-IR spectroscopy and evaluating the spectra in five characteristic absorption band regions, only one structural environment of Fe(II) was found for smectite of average iron content (Wyoming montmorillonite), in agreement with the presence of one reactive Fe(II) site for contaminant transformation. While two distinct reactive Fe(II) sites were postulated for iron-rich smectites, a variety of Fe(II) structural arrangements was identified spectroscopically. These structural Fe(II) entities were octahedral AlFe(II), Fe(II)Fe(II), Fe(II)Mg, and Fe(II)Fe(II)Fe(II) groups as well as tetrahedral Fe(II) sites. The comparison of the two approaches (IR spectroscopy vs. reactive probe compounds) suggests that the diversity of distinct structural Fe(II) entities in reduced smectites falls into only two categories of reactive Fe(II) sites with respect to contaminant transformation.

With the developed kinetic two-site model for reactive Fe(II) we found that ten substituted NACs were reduced at relative rates that correlate with the compound's one-electron reduction potential ( $E_h^{1'}$ ) and that the correlation showed similar trends for all reduced smectites. In contrast, polychlorinated ethanes exhibited different relative reactivities in suspension of reduced smectite. While fully chlorinated compounds (hexachloroethane, carbon tetrachloride) showed biphasic reduction kinetics, chlorinated ethanes containing H-atoms were reduced only if they contained three  $\alpha$ -Cl atoms and when competition of pH-dependent dehydrochlorination was negligible. Reactivity of structural Fe(II) for the reduction of chlorinated ethanes and methanes was low, suggesting that structural Fe(II) is only of importance in subsurface environments depleted in iron(hydr)oxides.

The results of this thesis indicate that in anoxic environments Fe(II) in clay minerals can be an efficient reductant of different organic contaminants, especially in the absence of other potential reductants. In the presence of reduced iron-rich smectites, the prediction of the time frame for natural attenuation at contaminated sites might be complicated due to the observed biphasic reduction kinetics. Microbial activity, on the other hand, might lead to a continuous (re)generation of structural Fe(II) and thus of reactivity. Future research should therefore address the coupling of microbial iron reduction with contaminant transformation by structural Fe(II) in smectites and aim to identify the structure of the involved reactive Fe(II) sites.

# Zusammenfassung

Unter Sauerstoffausschluss können an Minerale gebundene Fe(II)-Spezies verschiedenste organische Schadstoffe in Böden und Grundwasserleitern reduzieren. Zweiwertige Eisenspezies in Tonmineralen sind dabei von besonderem Interesse, weil eisenhaltige Tonminerale ubiquitär im Untergrund vorkommen und strukturelles Fe(II) durch mikrobielle Fe(III)-Reduktion gebildet werden kann. Zudem wird Fe(III) in Tonmineralen im Gegensatz zu Fe(III)-(Hydr-)Oxiden nur zu einem geringen Teil reaktiv aufgelöst und stellt damit eine erneuerbare Quelle von Reduktionsäquivalenten für die Schadstofftransformation dar.

Die vorliegende Studie untersucht die in chemisch reduzierten Smektiten vorkommenden Fe(II)-Spezies auf ihre Beschaffenheit sowie auf ihre Reaktivität für die Reduktion von organischen Schadstoffen. Dazu wurden Schadstoffe, in diesem Fall nitroaromatische Substanzen (NACs) und polyhalogenierte Ethane und Methane, als redox-sensitive Sondenmoleküle eingesetzt sowie Infrarotspektroskopie (IR) angewendet. Für fünf verschiedene Smektite (Arizona Montmorillonit (SAz-1), Wyoming Montmorillonit (SWy-2), Ölberg Montmorillonit, eisenreicher Smektit (ferruginous smectite, SWa-1), und synthetischer Nontronit) wurde die vorherrschende reaktive Fe(II)-Spezies und deren mögliche strukturelle Umgebung ermittelt.

Die Kinetiken der NAC-Transformation in verschiedenen zubereiteten Smektitsuspensionen wurden ausgewertet und zeigten, dass strukturelles Fe(II) das dominante Reduktionsmittel war, während die oberflächengebundenen Fe(II)-Spezies von geringer Bedeutung waren. Die in Suspensionen von Smektiten mit einem durchschnittlichen Eisengehalt ( $\sim 3$  wt%) beobachteten Reduktionskinetiken waren typisch für die Gegenwart einer einzigen Art reaktiver Fe(II)-Spezies. Für Smektite mit hohem strukturellem Eisengehalt (eisenreicher Smektit, Ölberg Montmorillonit,  $\sim 12$  wt%) wurde dagegen eine zweiphasige NAC-Transformation beobachtet, die auf die Präsenz von zwei Arten von strukturellen Fe(II)-Stellen mit unterschiedlicher Reaktivität

hinweist. Die Analyse der NAC-Reduktionskinetiken erlaubte die Entwicklung eines konzeptionellen Modells, welches zwei strukturelle Fe(II)-Stellen mit unterschiedlicher Reaktivität beinhaltet und berücksichtigt, dass sich die beiden reaktiven Fe(II)-Stellen ineinander umwandeln können. Mit diesem Modell war es möglich, die Fe(II)-Reaktivität von verschiedenen Smektiten mit unterschiedlichem Eisengehalt zu vergleichen. In eisenreichen Smektiten reagierten die hochreaktiven Fe(II)-Stellen drei Größenordnungen schneller als die weniger reaktiven Fe(II)-Stellen, welche wiederum zehnmal schneller waren verglichen mit strukturellem Fe(II) in Smektiten durchschnittlichen Eisengehalts.

Mittels Spektroskopie im mittleren und nahen IR-Bereich sowie durch die Auswertung der Spektren für fünf charakteristische Absorptionsregionen konnte im Smektit mit durchschnittlichem Eisengehalt (Wyoming Montmorillonit) Fe(II) in genau einer strukturellen Umgebung identifiziert werden, was mit der Beobachtung einer einzigen reaktiven Fe(II)-Stelle für die Schadstofftransformation übereinstimmt. Während im Fall von eisenreichen Smektiten zwei verschiedene reaktive Fe(II)-Stellen postuliert wurden, wurde spektroskopisch eine Vielfalt von strukturellen Fe(II)-Anordnungen gefunden. Diese strukturellen Fe(II)-Einheiten entsprachen oktaedrischen AlFe(II)-, Fe(II)Fe(II)-, Fe(II)Mg-, and Fe(II)Fe(II)Fe(II)-Gruppen sowie Fe(II) in tetraedrischer Umgebung. Der Vergleich der zwei Methoden (IR-Spektroskopie vs. reaktive Sondenmoleküle) deutet darauf hin, dass die unterschiedlichen strukturellen Fe(II)-Gruppierungen in reduzierten Smektiten lediglich zwei Kategorien von reaktiven Fe(II)-Stellen für die Schadstofftransformation darstellen.

Die Anwendung des entwickelten kinetischen Modells auf zehn substituierte NACs zeigte, dass die ermittelten relativen Reduktionsraten mit den Einelektronenreduktionspotentialen ( $E_h^{1'}$ ) der NACs korrelieren und dass die Korrelationen für alle reduzierten Smektite ähnlich waren. Im Gegensatz dazu wurden für polychlorierte Ethane und Methane verschiedene relative Raten in der Gegenwart von reduzierten Smektiten beobachtet. Während die vollständig chlorierten Substanzen (Hexachlorethan, Tetrachlorkohlenstoff) eine zweiphasige Reduktionskinetik zeigten, wurden die chlorierten, H-haltigen Ethane nur reduziert, falls sie drei  $\alpha$ -Cl Atome enthielten und gleichzeitig die Konkurrenz durch die pH-abhängige Dehydrochlorierung vernachlässigbar war. Die beobachtete Reaktivität von strukturellem Fe(II) gegenüber der Reduktion von chlorierten Ethanen und Methanen war gering, was darauf hinweist, dass struk-

turelles Fe(II) hauptsächlich dann von Bedeutung ist, falls keine anderen potentiellen Reduktionsmittel vorhanden sind.

Die Resultate dieser Arbeit deuten darauf hin, dass in anaeroben Umgebungen Fe(II) in Tonmineralen ein effizientes Reduktionsmittel für verschiedene organische Schadstoffe sein kann, insbesondere in der Abwesenheit anderer potentieller Reduktionsmittel. Die Voraussage von Zeiträumen für die Sanierung von kontaminierten Standorten durch natürlich ablaufende Prozesse könnte durch die Anwesenheit von eisenreichen Smektiten und ihre zweiphasige Reduktionskinetik kompliziert werden. Andererseits könnten Atmungsprozesse von Mikroorganismen strukturelles Fe(II) und die damit verbundene Reaktivität kontinuierlich (re)generieren. Weiterführende Forschungsvorhaben sollten deswegen die Kopplung von mikrobieller Eisenreduktion mit der Schadstofftransformation durch strukturelles Fe(II) untersuchen und darauf abzielen, die Struktur der beteiligten reaktiven Fe(II)-Stellen zu bestimmen.