

DISS. ETH NO. 21617

**ARSENIC SPECIATION IN A MINEROTROPHIC PEATLAND:  
NATURAL ORGANIC MATTER AND MINERAL CONTROLS**

A dissertation submitted to  
ETH ZURICH  
for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by  
**PEGGY HOFMANN**  
Dipl.-Geol., TU Bergakademie Freiberg

born September 04, 1984  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ruben Kretzschmar, examiner  
Dr. Christian Mikutta, co-examiner  
Dr. James J. Rothwell, co-examiner

2013

## Summary

Wetlands cover more than 6% of the global ice-free land area and have been recognized as important sinks for the trace element As. Wetland soils and sediments are subject to frequent changes in redox conditions, driven by water-table fluctuations and shifts in biological activity. In aerated soils and sediments, As has a strong affinity toward mineral surfaces, rendering it comparatively immobile. Under oxygen-depleted conditions, the microbe-mediated decomposition of natural organic matter (NOM) can drive the reductive dissolution of metal-(hydr)oxides and the concomitant release of associated As. The released As may subsequently be sequestered by Fe sulfides or mixed valence Fe-(hydr)oxides, or precipitate as As sulfide. Furthermore, the binding of As to particulate NOM is thought to additionally suppress the mobility of As under reducing conditions, but no conclusive spectroscopic evidence for the governing binding mechanisms and their environmental relevance has been presented so far. The major goal of this thesis was thus to provide fundamental data on (i) the relevance of NOM for As binding at an As-enriched field site characterized by a high abundance of NOM and low mineral matter content, (ii) the dominating mechanism of As binding to NOM, and (iii) the effect of changing redox conditions on the fate of As in NOM-rich environments. Therefore, the speciation and distribution of As was investigated at the naturally As-enriched minerotrophic peatland *Gola di Lago* (canton Ticino, Switzerland) using primarily synchrotron X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray fluorescence (XRF) spectrometry. Based on these results, potential formation processes of As species identified in the peat were inferred.

The investigations in the *Gola di Lago* peatland revealed two distinct As enrichment patterns characterized by a different As speciation and microscale distribution: The near-surface peat layers (<41 cm), which are subject to annual changes in redox conditions due to fluctuations of the water table, showed primarily micrometer-sized (10-50  $\mu\text{m}$ ) intense hotspots of As consisting of the As sulfide mineral realgar ( $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ ). To a minor extent, As was associated with Fe(III)-(hydr)oxides mainly located on highly altered gneiss fragments or present as  $\sim 10\text{-}\mu\text{m}$  sized arsenopyrite (FeAsS) particles partially

strung along plant fibers. In the permanently anoxic deep peat layers (150-250 cm), As was more diffusely distributed and mostly associated with particulate NOM of varying decomposition stages. X-ray absorption spectroscopy analyses revealed that the NOM-associated As was coordinated as trivalent As to 2-3 sulfhydryl groups ( $R_{\text{As-S}} = 2.26 \text{ \AA}$ ).

The assessment of the spatial distribution, elemental correlations, and chemical speciation of As in the *Gola di Lago* peat samples by microfocused XRF and XAS analyses additionally provided new insights into geochemical conditions favoring particular As sequestration pathways. These findings suggested an authigenic formation of realgar and arsenopyrite in strongly reducing microenvironments of the near-surface peat layers, while the organosulfur-coordinated As in the deep peat layers may be formed by the passive sorption of As(III) to NOM. Despite the presence of high amounts of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) and Fe(III)-NOM complexes in the anoxic deep peat layers as revealed by Fe XAS, As was primarily associated with reduced organic S, suggesting that the complexation of As by sulfhydryl groups was highly favorable and effectively inhibited other As sequestration reactions like the substitution of As for S in pyrite. Because of the lack of evidence for ternary As(III)-Fe(III)-NOM complex formation and As(III) reaction schemes involving hydroxylic/phenolic groups of NOM in the *Gola di Lago* peat, the covalent binding of trivalent As to reduced organic S species was proposed as major As-NOM interaction mechanism for S- and NOM-rich anoxic environments.

Because changes in redox potential due to water-table fluctuations, shifts in biological activity, or land-use changes frequently occur in peatlands and affect the dynamics of redox-sensitive elements like As, the oxidation kinetics of organosulfur-coordinated As and realgar were investigated under prolonged oxidizing conditions. Results showed that the oxidation kinetics of organosulfur-coordinated As and realgar in the peat were comparatively slow with calculated half-life times of 312-379 and 215-312 days, respectively, and mainly controlled by abiotic processes. Arsenic released during the oxidation of these As species was almost entirely sequestered by pre-existing and newly formed Fe(III)-(hydr)oxides (>97%). However, their efficiency to sorb As was limited, presumably due to a reduced accessibility of mineral sorption sites for As, causing As solution concentrations to rise beyond common drinking water limits. The considerably faster oxidation kinetics observed for reduced S species (e.g., mercaptans and pyrite)

in comparison to those of organosulfur-coordinated As and realgar suggests a rapid loss of reactive As-sequestering S species following a drop in the water table. Overall, the oxidation experiment revealed that oxidizing conditions render the *Gola di Lago* peatland a long-term source for As. Consequently, the maintenance of anoxic conditions is regarded the prime strategy for the management of this and geochemically related As-rich wetlands.

In summary, this thesis markedly improved our understanding of the geochemical conditions favoring different As sequestration pathways in NOM-rich environments, and demonstrated that NOM can be a quantitatively important sorbent for As in S-rich reducing environments. This finding highlights the need to properly account for NOM when assessing the speciation, mobility, and toxicity of As in NOM-rich environments.

## Zusammenfassung

Feuchtgebiete bedecken mehr als 6% der eisfreien Erdoberfläche und stellen eine wichtige Senke für das Spurenelement As dar. Böden und Sedimente von Feuchtgebieten unterliegen häufigen Schwankungen im Redoxpotential, primär ausgelöst durch saisonale Änderungen des Wasserspiegels und der mikrobiellen Aktivität. In gut durchlüfteten Böden und Sedimenten ist As zumeist an die mineralische Festphase gebunden und daher vergleichsweise immobil. Unter reduzierenden Bedingungen hingegen kann die mikrobielle Zersetzung der natürlichen organischen Substanz (Engl., *natural organic matter*, NOM) zur reduktiven Auflösung von Metall(hydr)oxiden und damit der Freisetzung von mineralisch gebundenem As führen. Potentiell kann das dabei freigesetzte As wieder an Eisensulfid- oder Eisen(II/III)(hydr)oxid-Mineralen gebunden werden oder als Arsensulfid präzipitieren. Darüber hinaus wird diskutiert, ob unter reduzierten Bedingungen auch die Bindung von As an NOM zu dessen Immobilisierung beitragen könnte. Jedoch fehlte es bisher an spektroskopischen Belegen für entsprechende Bindungsmechanismen sowie deren Umweltrelevanz. Das Ziel der vorliegenden Doktorarbeit war es daher (i) die Bedeutung der NOM für die Arsenbindung in einem mit As angereicherten Feldsystem, welches sich durch einen hohen Anteil an NOM und einen geringen Mineralbestand auszeichnet, abzuschätzen, (ii) den dominierenden Bindungsmechanismus aufzuklären und (iii) den Effekt von Redoxpotentialschwankungen auf die Arsenmobilität in NOM-reichen Systemen zu evaluieren. Zu diesem Zweck wurde die Spezierung und Verteilung von As im geogen mit As angereicherten Niedermoor *Gola di Lago* (Kanton Tessin, Schweiz) primär mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (Engl., X-ray absorption spectroscopy, XAS) und Röntgenfluoreszenzanalyse (Engl., X-ray fluorescence spectrometry, XRF) untersucht. Auf der Basis dieser Befunde wurden potentielle Bildungsprozesse der im Torf identifizierten As Spezies abgeleitet.

Die Untersuchungen im *Gola di Lago* Niedermoor offenbarten zwei Anreicherungsmuster von As, welche sich durch eine unterschiedliche Arsenspezierung

und -verteilung auszeichneten: In den oberen Torfschichten (<41 cm), die jährlichen Schwankungen des Redoxpotentials durch Veränderungen des Wasserspiegels unterliegen, waren hauptsächlich scharf abgegrenzte, mikrometergroße (10-50 µm) As-Anreicherungen in Form von Realgar ( $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ ) zu beobachten. Zu einem geringeren Anteil konnten an Eisen(hydr)oxiden gebundenes As auf stark zersetzten Gneispartikeln und ca. 10 µm große, hauptsächlich mit Pflanzenfasern assoziierte Arsenopyrite ( $\text{FeAsS}$ ) als weitere Arsenspezies identifiziert werden. Die tieferen, permanent anoxischen Torfschichten (150-200 cm) zeichneten sich vornehmlich durch eine diffuse Verteilung von As aus, welches zumeist mit partikulärer NOM unterschiedlichen Zersetzungsgrades assoziiert war. Mittels XAS konnte gezeigt werden, dass NOM-assoziiertes As im dreiwertigen Oxidationszustand mit 2-3 Sulfhydrylgruppen koordiniert ist ( $R_{\text{As-S}} = 2.26 \text{ \AA}$ ).

Die Untersuchungen zur räumlichen Verteilung, zu Elementkorrelationen und der chemischen Spezierung von As in den *Gola di Lago* Torfproben mittels Mikro-XRF und Mikro-XAS Analysen ergaben wertvolle Hinweise auf die Bildungsbedingungen der im Torf identifizierten Arsenspezies. Für die oberen Torfschichten ist demnach die authigene Bildung von Realgar und Arsenopyrit in stark reduzierten Mikrohabitaten naheliegend, wohin gehend das durch Sulfhydrylgruppen komplexierte As in den unteren Torfschichten am wahrscheinlichsten durch die passive Sorption von Arsenit an die NOM zu erklären ist. Obwohl die Analyse der Fe XAS Spektren einen hohen Anteil an Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) und Fe(III)-NOM-Komplexen in den unteren anoxischen Torfschichten aufzeigten, war As primär an reduzierten organischen S gebunden. Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Bindung von As an Sulfhydrylgruppen der NOM präferentiell stattfindet und andere Arsensorptionsmechanismen, wie die Substitution von S durch As in der Pyritstruktur, effektiv unterbunden werden. Auf Grund fehlender Belege für die Bildung ternärer As(III)-Fe(III)-NOM-Komplexe oder die Reaktion von Arsenit mit Hydroxyl-/Phenolgruppen der NOM im *Gola di Lago* Torf wurde die kovalente Bindung von dreiwertigem As durch reduzierten organischen S als Hauptmechanismus für As-NOM Interaktionen in S- und NOM-reichen anoxischen Systemen vorgeschlagen.

Da Veränderungen im Redoxpotential in Mooren, ausgelöst durch Schwankungen im Wasserspiegel, der mikrobiellen Aktivität sowie Landnutzungsänderungen, einen

grossen Einfluss auf die Dynamik von redoxsensitiven Elementen wie As haben können, wurde die Oxidationskinetik von an Sulfhydrylgruppen gebundenem As und Realgar in einem Langzeitoxidationsexperiment untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass die Oxidation des organisch gebundenen As und Realgars mit einer jeweiligen Halbwertszeit von 312-379 und 215-312 Tagen relativ langsam verläuft und hauptsächlich durch abiotische Prozesse gesteuert wird. Das während der Oxidation freigesetzte As wurde zu einem Grossteil (>97%) an bereits vorhandene und neu gebildete Eisen(hydr)oxide gebunden. Dennoch war deren Arsenimmobilisierungsvermögen, vermutlich durch einen begrenzten Zugang der mineralischen Oberflächen für As, eingeschränkt, so dass die Lösungskonzentrationen von As über allgemein gültige Trinkwassergrenzwerte anstiegen. Zusätzlich wurde eine schnellere Oxidationskinetik für reduzierte Schwefelphasen (z.B. Merkaptane und Pyrit) im Vergleich zu NOM gebundenem As und Realgar festgestellt, was einen schnellen Verlust von potentiell arsenbindenden Schwefelspezies infolge eines Wasserspiegelabfalls nach sich ziehen würde. Generell zeigen die Befunde des Oxidationsexperimentes, dass oxidierende Bedingungen im *Gola di Lago* Moor zu einer Langzeitmobilisierung von As führen würden, weshalb die Erhaltung von reduzierten Bedingungen in diesem oder geochemisch ähnlichen As-belasteten Feuchtgebieten von zentraler Bedeutung ist.

Zusammenfassend hat diese Doktorarbeit unser Verständnis von Arsenfestlegungsprozessen in NOM-reichen Umweltsystemen deutlich verbessert. Speziell der Nachweis von NOM als quantitativ wichtiger Sorbent für As in S-reichen reduzierten Systemen macht die Berücksichtigung von NOM in der Bewertung der Spezierung, Mobilität und Toxizität von As in NOM-reichen Systemen zwingend erforderlich.