



Doctoral Thesis

Long-term fate of zinc in contaminated soils Zinc speciation by synchrotron spectroscopy and chemical extractions

Author(s):

Jacquat, Olivier

Publication Date:

2009

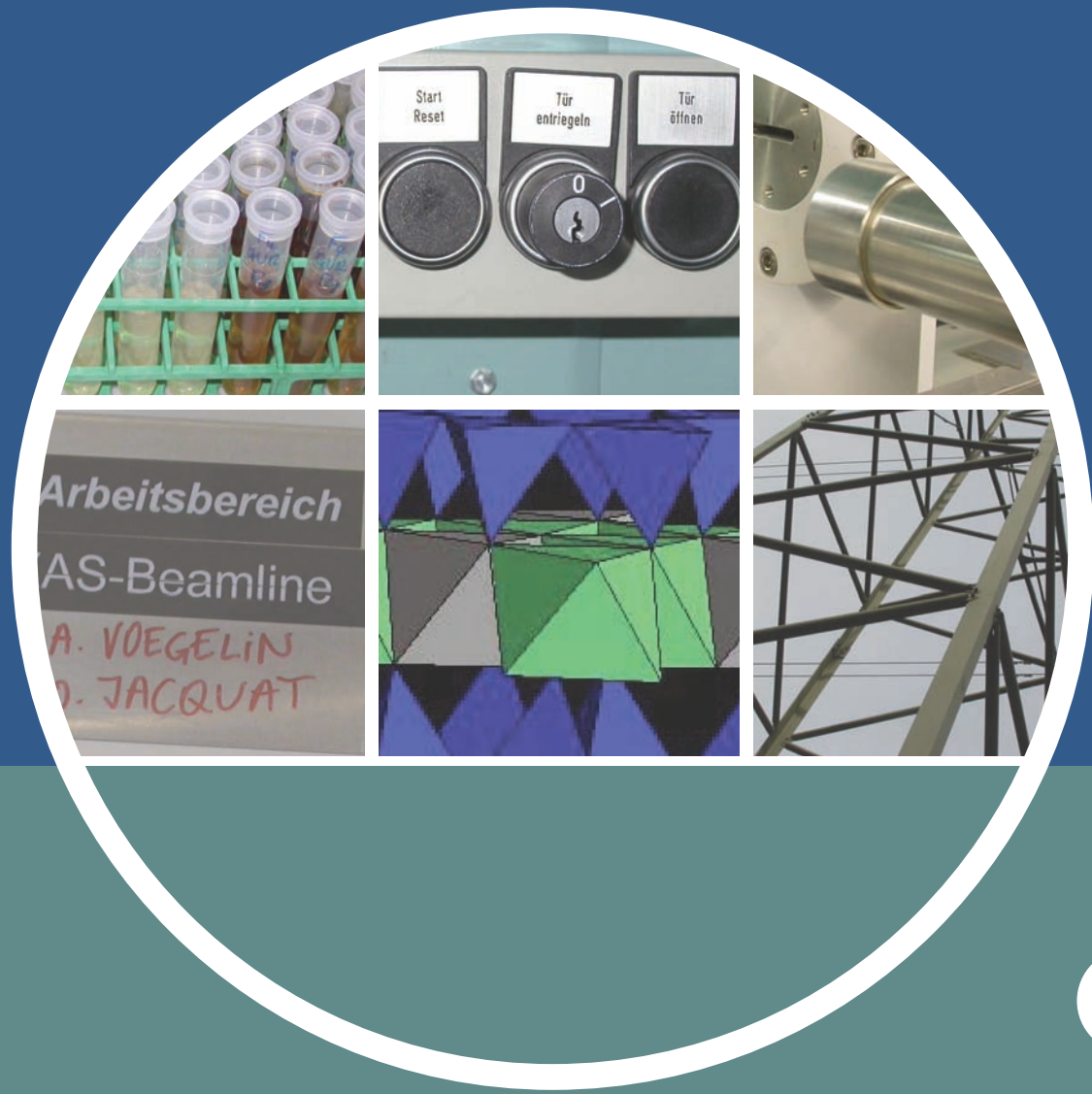
Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005783645> →

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](#).



LONG-TERM FATE OF ZINC IN CONTAMINATED SOILS: ZINC SPECIATION BY SYNCHROTRON SPECTROSCOPY AND CHEMICAL EXTRACTIONS

by Olivier Jacquat

Diss. ETH ZURICH NO. 17992, 2008

DISS. ETH NO. 17992

**LONG-TERM FATE OF ZINC IN CONTAMINATED SOILS:
ZINC SPECIATION BY SYNCHROTRON SPECTROSCOPY AND
CHEMICAL EXTRACTIONS**

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

OLIVIER JACQUAT

Dipl. Sciences de la Terre, University of Neuchâtel

born August 16, 1979

citizen of Fontenais, Jura

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ruben Kretzschmar, ETH Zurich, examiner

Dr. Andreas Voegelin, ETH Zurich, co-examiner

Dr. Farid Juillot, Université Paris 7, co-examiner

Prof. Dr. Evert Elzinga, Rutgers University, co-examiner

2008

Cover layout: www.marie-veya.ch

Printed in Spring 2009, Zurich

Abstract

Contamination of soils with heavy metals is widespread and still increasing due to anthropogenic activities. Among the heavy metals, zinc (Zn) is one of the most extensively used. High Zn concentrations in soils can pose a long-term risk to ecosystems and human health, e.g., by affecting soil fertility or causing groundwater contamination. In order to develop accurate risk assessments and effective remediation strategies, knowledge of the mechanisms that control Zn behavior in soils is required. Recent laboratory and field studies using extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy reported the formation of different Zn-bearing phases with a high immobilization potential for Zn, such as Zn-layered double hydroxide (Zn-LDH) and Zn-phyllsilicates. At present, the abundance and stability of these Zn-bearing phases is unknown due to the limited number of contaminated soils considered. In addition, no information on the relations between soil properties, Zn speciation (i.e., its chemical form), and Zn fractionation are available.

The objectives of this work were (i) to establish the link between soil physical and chemical properties and the dominant Zn species forming, (ii) to relate the molecular-level speciation to the fractionation of Zn in contaminated soils, and (iii) to assess the speciation and reactivity of Zn due to changing soil chemical conditions during weathering in naturally Zn-rich soils. The speciation of Zn was determined using bulk and micro-focused (μ -) EXAFS spectroscopy and the fractionation of Zn was investigated by single and sequential extractions.

Forty-nine soils were sampled close to foundations of galvanized electricity towers across different geologic and climatic regions in Switzerland. The soils covered a wide range in soil pH (4.1 to 7.7), organic carbon content (9 to 102 g/kg), and clay content (38 to 451 g/kg). Input of aqueous Zn with runoff waters from electricity towers during 17 to 74 years resulted in total Zn contents of 251 up to 30090 mg/kg. Thirty of 49 soils studied are considered to be strongly contaminated as their Zn content is above the Swiss remediation limit of 2000 mg/kg. Based on bulk EXAFS and μ -EXAFS spectra, the number, type and proportion of Zn species occurring in contaminated soils were derived using principal component analysis, target testing, and linear combination fitting. Incorporation of Zn into hydroxy-interlayered minerals (Zn-HIM) or formation of Zn-precipitates such as Zn-LDH, Zn-phyllsilicates and hydrozincite were identified

as important mechanisms for Zn retention. The occurrence of these Zn bearing phases was strongly related to soil pH, potential cation exchange capacity (PCEC, calculated from clay and organic carbon content), and total Zn content. The good agreement between sequential extraction data and Zn speciation confirmed that soil pH and Zn loading (i.e., ratio of total Zn content in charge equivalent over PCEC) are dominant factors controlling Zn fractionation and demonstrated that Zn fractionation depends on Zn speciation.

Formation of Zn-HIM was relevant in acidic to neutral soils with moderate contamination levels (<2000 mg/kg). In these soils, Zn-HIM accounted for 29-84% of total Zn. EXAFS data suggested that soil HIM are loaded with Zn close to their sorption maximum and single and sequential extractions demonstrated the refractory nature of Zn-HIM in soils. Analysis of the bonding environment of Zn in synthetic HIM showed that the coordination of Zn changes with Zn content and that the sorption capacity of HIM for Zn is limited. Consequently, HIM may substantially contribute to Zn sequestration in soils with less than about 2000 mg/kg Zn but do not allow to retain large amount of Zn in response to continuous Zn inputs.

In contrast to Zn-HIM, Zn precipitates have been detected primarily in strongly contaminated soils (>2000 mg/kg). With soil pH and Zn loading, the amount of Zn precipitates formed gradually increased from 12 to 89% of total Zn, and dominated over adsorbed/complexed Zn species. In parallel, Zn precipitate speciation shifted from Zn-phyllsilicates over Zn-LDH to hydrozincite. Overall, Zn-LDH was the dominant Zn-precipitate. In sequential extraction experiments, synthetic Zn-phyllsilicate, Zn-LDH, and hydrozincite readily dissolved in comparison to Zn-HIM, suggesting that Zn is only transiently immobilized in Zn precipitates, and that these precipitates likely control the mobility and bioavailability of Zn in soils. Hence, the formation of Zn precipitates allows for the accumulation of large amounts of Zn in excess to soil's capacity of Zn adsorption, but the potential of Zn precipitates for long-term immobilization of Zn in soils is limited.

In soils developed over geologic times (~10000 years) from Zn-rich limestones, soil-formed Zn-HIM and Zn-kaolinite, and geogenic Zn-substituted goethite were detected. In oxic contaminated soils, the formation of these Zn species would therefore likely result in long-term Zn sequestration.

The trends in Zn speciation and reactivity observed for the studied soils are expected to apply also to soils where Zn contamination is caused by Zn in solid form rather than by aqueous Zn. While initially the mobility and bioavailability of Zn is determined by the solid contaminant, its decomposition will eventually cause the release of aqueous Zn into soil.

The results from this study are also relevant for other elements such as nickel (Ni) and cobalt (Co), which partially exhibit similar geochemical behavior as zinc.

Zusammenfassung

Bodenkontamination infolge Schwermetalleintrag ist ein weit verbreitetes Phänomen, welches infolge antropogener Aktivitäten stetig zunimmt. Zink (Zn) ist eines der industriell am meisten genutzten Schwermetalle. Hohe Zn-Konzentrationen in Böden stellen ein hohes Risiko für Mensch und Natur dar, beispielsweise durch die Reduzierung der Bodenfruchtbarkeit oder infolge von Grundwasserkontamination. Um genaue Risikoabschätzungen und effektive Sanierungsstrategien entwickeln zu können, sind Kenntnisse über die Mechanismen und Angaben über die Verbindungen welche das Verhalten von Zn im Boden kontrollieren nötig. Neuere Labor- und Feldstudien zeigten unter Verwendung von Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) die Bildung verschiedener Zinkphasen, wie z.B. "Zn-layered double hydroxide" (Zn-LDH) oder Zn-Schichtsilikate. Diese Phasen verfügen über ein potentiell hohes Immobilisierungsvermögen für Zn. Aufgrund der geringen Anzahl bisheriger Untersuchungen ist derzeit jedoch wenig über ihr Auftreten und ihre Stabilität in Böden bekannt. Ferner sind keine Information über das Verhältnis zwischen den Bodeneigenschaften, der Zn-Speziierung (chemische Zn-Form), und Zn-Reaktivität im Boden verfügbar.

Die Ziele dieser Arbeit waren daher (i) den Zusammenhang zwischen physikalischen und chemischen Bodeneigenschaften und dominierenden Zn-Phasen herzustellen, (ii) die molekulare Zn-Speziierung mit der Reaktivität von Zn in kontaminierten Böden zu vergleichen, sowie (iii) Änderungen in der Speziierung und Reaktivität von Zn während der Pedogenese natürlicher Zn-reicher Böden abzuleiten. Zink wurde mittels bulk und mikro (μ -) EXAFS-Spektroskopie in Bodenproben speziiert und quantifiziert. Zusätzlich wurde die Reaktivität von Zn mittels chemischen Extraktionen untersucht.

Entlang eines geologischen und klimatischen Gradienten in der Schweiz wurden 49 Zn-belastete Böden in unmittelbarer Umgebung von Hochspannungsmasten beprobt. Die Böden wiesen ein breites Spektrum im pH-Wert (4.1-7.7), organischen Kohlenstoff- (9-102 g/kg) und Tongehalt (38 to 451 g/kg) auf. Der Eintrag von gelöstem Zn aus den Hochspannungsmasten über einen Zeitraum von 17 bis 74 Jahren resultierte in einem Gesamtzinkgehalt des Bodens zwischen 251 bis 30090 mg/kg. In 30 der insgesamt 49 Böden wurde in der Schweiz gültige Sanierungswert von 2000 mg/kg überschritten, weshalb die Böden als schwer belastet einzustufen sind.

Basierend auf bulk und μ -EXAFS-Spektren wurden Zn-Phasen sowie ihre Anteile am Gesamtzinkgehalt mittels Hauptkomponentenanalyse, "target testing", und linearen Kombinationsfits abgeleitet.

Der Einbau von Zn in die Struktur von Mineralen mit Hydroxo-Zwischenschicht (Zn-HIM) und die Bildung von Zn-Präzipitaten wie Zn-LDH, Zn-Schichtsilikate und Hydrozinkit wurden als wichtige Mechanismen für die Retention von Zn in Böden identifiziert. Das Auftreten dieser Zn-Phasen hing vom pH-Wert, der potentiellen Kationenaustauschkapazität (KAK_{pot} , kalkuliert aus Ton und organischen Kohlenstoff Gehalten), sowie vom Gesamtzinkgehalt ab. Die gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der sequentiellen Extraktion und der Zn-Speziierung mittels EXAFS zeigte, dass pH-Wert und Zn-Belastung (Gesamtzinkgehalt in Ladungsäquivalenten normalisiert auf KAK_{pot}) die Reaktivität von Zn im Boden kontrollieren, und diese von der Zn-Speziierung abhängt.

Die Bildung von Zn-HIM ist bedeutend für saure und neutrale Böden mit mässigem Kontaminationsgrad (<2000 mg/kg). In diesen Böden trug Zn-HIM 29-84% zum Gesamtzinkgehalt bei. EXAFS-Daten zeigten, dass bodenbürtige HIM fast vollständig mit Zn beladen waren. Der refraktäre Charakter von Zn-HIM im Boden wurde mittels chemischen Extraktionen bestätigt. Die Analyse der Bindungsumgebung von Zn in synthetischen HIM ergab, dass sich die Koordination von Zn mit dem Zn-Gehalt ändert, und die Sorptionskapazität von HIM für Zn limitiert ist. Folglich können HIM zu einer signifikanten Retention von Zn in Böden beitragen, welche weniger als ca. 2000 mg/kg Zn enthalten. Kontinuierliche Zn-Einträge, die zu stärkerer Zn-Belastung des Bodens führen, können HIM jedoch nicht abpuffern.

Im Gegensatz zu Zn-HIM wurden Zn-Präzipitate hauptsächlich in stark kontaminierten Böden (>2000 mg/kg) nachgewiesen. Mit steigendem pH-Wert und steigender Zn-Belastung nahm die Menge der gebildeten Zn-Präzipitate graduell von 12 auf 89% des Gesamtzinkgehaltes zu, und übertraf dabei die Menge an adsorbiertem Zn. Gleichzeitig änderte sich die Speziierung der Zn-Präzipitate von Zn-Schichtsilikaten über Zn-LDH zu Hydrozinkit. Insgesamt war Zn-LDH das wichtigste Zn-Präzipitat. Synthetische Zn-Präzipitate (Zn-Schichtsilikate, Zn-LDH, Hydrozinkit) wurden im Vergleich zu Zn-HIM in sequentiellen Extraktionsexperimenten leichter aufgelöst. Dies deutet darauf hin, dass Zn im Boden nur vorübergehend in Zn-Präzipitaten immobilisiert wird, und dass diese Präzipitate die Mobilität und Bioverfügbarkeit von Zn im Boden steuern. Die Bildung von Zn-Präzipitaten kann zur starken Anreicherung von Zn im Boden führen, und dabei dessen Adsorptionskapazität für Zn überschreiten. Aufgrund der geringen geochemischen Stabilität dieser Präzipitate ist jedoch ihr Potential für eine längerfristige Immobilisierung von Zn im Boden beschränkt.

In Böden, die sich über geologische Zeiträume (~10000 Jahre) aus Zn-reichem Kalkstein gebildet haben, wurden pedogener Zn-HIM und Zn-Kaolinit, sowie geogener Zn-Goethit identifiziert. Aufgrund unserer Erkenntnisse könnten diese Phasen in oxischen Zn-kontaminierten Böden zu einer längerfristigen Immobilisierung von Zn beitragen.

Es wird erwartet, dass der beobachtete Zusammenhang zwischen Zn-Speziierung und Reaktivität auch für Böden gilt, in denen die Zn-Kontamination nicht durch Eintrag von gelöstem Zn, sondern durch den Eintrag von Zn-Festphasen erfolgt. Während in solchen Böden die Mobilität und Bioverfügbarkeit von Zn initial von der Festphase bestimmt wird, führt deren Abbau langfristig zu einer Freisetzung von gelöstem Zn.

Die Ergebnisse dieser Studie sind auch auf andere Elemente wie Nickel (Ni) und Cobalt (Co) übertragbar, da diese ein ähnliches geochemisches Verhalten wie Zink aufweisen.

Résumé

La contamination des sols par les métaux lourds est un phénomène répandu et en constante augmentation en raison des activités anthropogènes. Parmi les métaux lourds, le zinc (Zn) est un des plus largement utilisés. Des teneurs élevées en Zn dans les sols peuvent poser un risque à long terme pour l'environnement et l'homme, par exemple en réduisant la fertilité du sol ou en contaminant les eaux souterraines. Afin d'estimer précisément les risques et développer des stratégies d'assainissement, une connaissance des mécanismes qui contrôlent le comportement du Zn dans les sols est nécessaire. Des études récentes réalisées en laboratoire ou sur le terrain et utilisant la spectroscopie d'absorption rayons X (EXAFS) ont montré la formation de différentes phases porteuses ayant un haut potentiel d'immobilisation du Zn, comme les hydroxydes doubles zincifères (Zn-LDH) ou les phyllosilicates zincifères (Zn-phyllosilicate). L'abondance et la stabilité de ces phases zincifères est inconnue car un nombre limité de sols contaminés a été analysée. De plus, il n'existe aucune information sur les relations entre la spéciation du Zn (i.e., formes chimiques du Zn), la réactivité du Zn et les propriétés du sol.

Les objectifs de ce travail étaient (i) d'établir le lien entre les propriétés physiques et chimiques du sol et les phases zincifères dominantes formées, (ii) de mettre en relation la spéciation moléculaire avec la réactivité du Zn dans les sols contaminés, et (iii) de dériver les changements de réactivité possible des phases zincifères durant la pédogenèse dans les sols naturellement riches en zinc. La spéciation du Zn a été déterminée par bulk et micro (μ -) spectroscopie EXAFS et la réactivité du Zn a été exploré par des extractions simples et séquentielles.

Quarante-neuf sols ont été échantillonnés à proximité des fondations de pylônes galvanisés supportant des lignes électriques à travers différentes régions géologiques et climatiques de Suisse. Les sols couvrent un large éventail en potentiel hydrogène (pH 4.1 à 7.7), teneur en carbone organique (9 à 102 g/kg) et teneur en argile (38 à 451 g/kg). L'apport de Zn aqueux avec les eaux d'écoulement des pylônes électriques pendant 17 à 74 ans a conduit à une teneur totale en Zn allant de 251 jusqu'à 30090 mg/kg dans les sols. Trente des quarante-neuf sols étudiés sont considérés comme étant extrêmement contaminés puisque leur teneur en Zn excède la limite suisse d'assainissement fixée à 2000 mg/kg. Sur la base de spectres bulk EXAFS et μ -EXAFS, le nombre, le type et

la proportion des phases zincifères survenant dans les sols contaminés a été dérivée par analyse en composante principale, "target testing", et simulation par combinaison linéaire. L'incorporation du Zn dans les minéraux hydroxy-interstratifiés (Zn-HIM) ou la formation de précipités de Zn comme Zn-LDH, Zn-phyllosilicate et hydrozincite ont été identifiées comme mécanismes importants pour la rétention du Zn. La présence de ces phases zincifères a été reliée au pH du sol, à la capacité potentielle d'échange cationique (CPEC, calculée par la teneur en argile et carbone organique) et à la teneur total en Zn. L'excellente relation entre les résultats d'extraction séquentielle et la spéciation du Zn ont confirmé que le pH du sol et la charge en Zn (i.e., le rapport entre la teneur total en Zn en charge équivalence et la CPEC) sont les principaux facteurs contrôlant la réactivité du Zn et ont démontré que la réactivité du Zn dépend de la spéciation du Zn.

La formation de Zn-HIM a été détectée dans les sols acides et neutres ayant un niveau de contamination modéré (<2000 mg/kg). Dans ces sols, les Zn-HIM renfermaient 29 à 84% de la teneur totale en Zn. Les données EXAFS ont suggéré que les HIM du sol contenaient des teneurs en Zn proche de leur capacité d'absorption maximale et des extractions simples et séquentielles ont démontré la nature réfractaire des Zn-HIM. L'analyse de l'environnement atomique du Zn dans des HIM synthétiques a montré que la coordination du Zn change avec la teneur en Zn et que la capacité d'absorption du Zn par les HIM est limitée. En conséquence, les HIM peuvent substantiellement contribuer à la séquestration du Zn dans les sols contenant moins d'environ 2000 mg/kg, mais ne permettent pas de retenir de grandes quantités de Zn en réponse à un apport continu de Zn.

Contrairement aux Zn-HIM, les précipités de Zn ont été détecté principalement dans les sols extrêmement contaminés (>2000 mg/kg). Avec une augmentation du pH du sol et de la charge en Zn, la quantité de précipités de Zn formés augmenta graduellement de 12 à 89% de la teneur totale en Zn, dominant les phases zincifères adsorbées/compléxées. En parallèle, la spéciation des précipités de Zn changea de Zn-phyllosilicate via Zn-LDH à hydrozincite. De manière générale, Zn-LDH fut le précipité de Zn le plus souvent détecté. Des expériences d'extraction séquentielles ont montré que les phases synthétiques de Zn-phyllosilicate, Zn-LDH et hydrozincite se dissolvent facilement en comparaison à Zn-HIM, suggérant que le Zn est seulement immobilisé de manière transitoire dans les précipités de Zn et que ces précipités contrôlent vraisemblablement la mobilité et la biodisponibilité du Zn dans les sols. Ainsi, la formation de précipités de Zn permet l'accumulation de larges quantités de Zn en excès de la capacité d'adsorption du Zn par le sol, mais, à long terme, le potentiel d'immobilisation du Zn par les précipités de Zn est limité dans les sols.

Dans les sols formés depuis plus de 10000 ans sur calcaires riches en Zn, la présence de Zn-HIM et de Zn-kaolinite d'origine pédogénique et de goethite zincifère d'origine géogénique a été identifiée. Dans les sols oxiques contaminés, la formation de ces phases zincifères pourrait donc très probablement résulter en une séquestration du Zn à long terme.

Il est jugé que les relations entre la spéciation et la réactivité du Zn observées pour les sols étudiés sont aussi applicable aux sols où la contamination du Zn est causée par du Zn sous forme solide plutôt que sous forme aqueuse. Bien que la mobilité et la biodisponibilité du Zn soient initialement déterminées par le contaminant solide, la décomposition de celui-ci induit finalement la libération de Zn aqueux dans le sol.

Les résultats de cette étude pourraient, par analogie, être appliqués à d'autres éléments comme le nickel (Ni) ou le cobalt (Co), ceux-ci ayant un comportement géochimique partiellement semblable à celui du zinc (Zn).