



Doctoral Thesis

Sorption of arsenic to hematite in the presence of carbonate and silicate

Combined ATR-FTIR and batch studies

Author(s):

Brechbühl, Yves Patrick

Publication Date:

2012

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009783495> →

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](#).

Diss. ETH No 20431

Sorption of Arsenic to Hematite in the Presence of Carbonate and Silicate:
Combined ATR-FTIR and Batch Studies

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

YVES PATRICK BRECHBÜHL

Dipl. Umwelt-Natw. ETH Zürich

born on April 22, 1977

citizen of

Lauperswil, BE

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ruben Kretzschmar (examiner)

Dr. Iso Christl (co-examiner)

Dr. Stephan Hug (co-examiner)

Prof. Dr. Evert Elzinga (co-examiner)

Summary

Arsenic (As) is a naturally occurring, toxic trace element, which is released into the environment by weathering of As containing minerals (e.g., arsenopyrite) and volcanic emissions. Anthropogenic activities such as mining activity, combustion of fossil fuels and the use of pesticides and herbicides have contributed to As emissions in the environment particularly during the last century. It has received much attention in the recent decades, since millions of people worldwide rely on drinking water from groundwater reservoirs which are contaminated with high As loads. Long-term exposure to arsenic containing drinking water has been reported to cause serious human health issues, and the increasing use of As contaminated groundwater for crop irrigation eventually may adversely affect the soil fertility. Because sorption processes have been recognized to largely control the mobility and thus the fate of As in soils and groundwater systems, much effort has been made to understand the process of As sorption to mineral surfaces in laboratory experiments, and iron oxides have been widely used as model sorbents, because they have been found to play a key role among various minerals phases under oxic conditions, since they exhibit a high affinity for the binding of As(V) and As(III) in field soil.

However, the development of quantitative estimates for natural settings is still difficult, because the interplay of several different sorbents is not fully understood yet, and since many other dissolved cations and anions sorb to iron oxides, too, leading to significant differences in the amounts of sorbed As, as expected from laboratory experiments.

The aim of the present study was to investigate the effects of competing anions, namely carbonate and silicate, which are omnipresent in natural systems, on the sorption of As(V) and As(III) to hematite, a pure iron oxide mineral phase. The specific objectives of this work were (i) to synthesize and characterize monodisperse colloidal hematite as a model sorbent for competitive sorption experiments of arsenic, carbonate, and silica by batch and ATR-FTIR

studies, (ii) to investigate the effect of carbonate on the adsorption of arsenate and arsenite to hematite as a function of pH and CO₂ partial pressure, and to quantify the sorption competition by means of a surface complexation model, and (iii) to characterize the slow sorption of silicate to hematite by polymerization and to quantify its effects on the sorption of arsenate and arsenite to hematite.

Following the so-called gel-sol method with reversed admixing, uniformly diamond-shaped colloidal α -Fe₂O₃ with a narrow particle size distribution was synthesized (Chapter 2). The product was characterized focussing on important physico-chemical parameters such as specific surface area, particle size distribution and the pH and ionic strength dependent protonation behavior. Based on the obtained results, a 1-pK three plane model (TPM) was successfully calibrated assuming a single type of reactive surface groups.

In a combination of closed-system batch experiments and ATR-FTIR spectroscopy, the competitive sorption of carbonate and arsenic to hematite was investigated by fixing the CO₂ partial pressure at 0.39 (atmospheric), 10, or 100 hPa (Chapter 4). The macroscopic sorption data revealed that in the pH range 3–7, carbonate had a weak competitive effect on both, arsenite and arsenate sorption under atmospheric conditions, but increased with increasing CO₂ partial pressure and decreasing arsenic concentrations. Arsenate sorption was reduced by carbonate only at slightly acidic to neutral pH values, while arsenite sorption was decreased in the entire pH range. Analysis of the collected ATR-FTIR spectra indicated the predominant formation of bidentate binuclear inner-sphere surface complexes for both, sorbed arsenate and carbonate. Surface complexation modeling using the calibrated one-site 1-pK TPM and based on the dominant arsenate and carbonate surface complexes as indicated by the ATR-FTIR results and assuming inner-sphere complexation of arsenite successfully described the macroscopic sorption data, and the results imply that for natural arsenic-contaminated systems where iron oxide minerals are important sorbents, dissolved carbonate may increase aqueous arsenite concentrations, but will affect dissolved arsenate concentrations only at neutral to alkaline pH and at very high CO₂ partial pressures.

The slow sorption of silicate to hematite by polymerization and its effects on the sorption of

arsenate and arsenite to hematite was studied in a combination of short-term and long-term batch and ATR-FTIR experiments (Chapter 5). Monomeric, oligomeric and polymeric structures were discriminated based on the position of the Si-O stretching bands in the ATR-FTIR spectra, revealing that the condensation process of silicate was slower at pH 3 compared to pH 6, but regardless of the pH, the formation of Si oligomers and polymers continued with increasing reaction time. Even after more than 200 d, no equilibrium like state was observed. Both, macroscopic short-term and long-term experiments revealed that the sorption of arsenate and arsenite is considerably decreased in the presence dissolved silicate at slightly acidic to neutral pH. Under acidic conditions, silicate had a weak competitive effect on both arsenite and arsenate sorption. For slightly acidic to pH-neutral systems (pH >6), silicate shows a strong affinity for sorption to hematite, resulting in a significant decrease in the As surface coverage, which is more pronounced for As(V) than for As(III).

The combined results obtained in this thesis show that the presence carbonate and silicate, which are omnipresent in natural systems such as soils or ground waters, may considerably affect the sorption behaviour of arsenate and arsenite to hematite. Since ferrihydrite and goethite, which are the most abundant iron oxides besides hematite, exhibit a similar reactivity towards As(V), As(III) and anions like carbonate and silicate, significant competitive effects of carbonate and silicate on the sorption behavior of As may be expected in various iron oxide containing soils and aquatic environments. In order improve the development of quantitative estimates for natural settings with respect to toxic trace elements such as arsenate and arsenite, it is therefore crucial to account for the competitive effect of both, strongly binding competitors as well as major anions such as carbonate and silicate, which were examined in this thesis.

Zusammenfassung

Arsen (As) ist ein natürlich vorkommendes Spurenelement, welches durch die Verwitterung von arsenhaltigen Mineralen (z.B. Arsenopyrit) und vulkanische Emissionen in die Umwelt gelangt. Daneben haben auch menschliche Aktivitäten wie beispielsweise Bergbau, Verbrennung fossiler Energieträger sowie der Einsatz von arsenhaltigen Pestiziden und Herbiziden zum As Eintrag in die Umwelt beigetragen, welcher besonders im letzten Jahrhundert ein beachtliches Ausmass angenommen hat. Gerade im Verlauf der letzten Jahrzehnte fand Arsen viel Beachtung, weil Millionen von Menschen weltweit auf Grundwasservorkommen angewiesen sind, welche stark mit Arsen belastet sind. Die chronische Belastung durch arsenhaltiges Grundwasser kann zu schwerwiegenden Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit führen. Zudem dürfte sich der zunehmende Einsatz von arsenhaltigem Grundwasser zur Bewässerung von landwirtschaftlich genutzten Gebieten langfristig schädlich auf die Fruchtbarkeit des Bodens auswirken. Es ist jedoch erkannt worden, dass die Mobilität und somit auch das Schicksal von Arsen in Böden und Grundwassersystemen zu einem grossen Teil durch Sorptionsprozesse kontrolliert und beeinflusst werden. Deshalb wurde viel darin investiert, mittels Laborstudien das Wesen der Arsensorption an Mineraloberflächen besser zu verstehen. Häufig wurde in solchen Studien mit Eisenoxiden gearbeitet, weil bekannt ist, dass diese in Bezug auf die Sorption von As(V) und As(III) eine Schlüsselrolle unter den verschiedenen Mineralphasen spielen. Die Entwicklung von quantitativen Modellen, welche es erlauben, zuverlässige Schätzungen für natürliche Systeme anzustellen, ist nach wie vor problematisch. Ein wichtiger Grund dabei ist das Zusammenspiel einer Vielzahl verschiedener Sorbenten, welches nicht gänzlich aufgeklärt ist. Zudem treten in natürlichen Systemen eine grosse Zahl an gelösten Anionen und Kationen gleichzeitig auf. Da diese neben As(V) und As(III) auch an Eisenoxide sorbieren können, werden immer wieder signifikante Unterschiede zwischen den Resultaten aus Laborexperimenten und Daten aus Feldversuchen festgestellt.

Das Ziel der vorliegenden Studie war es, den kompetitiven Effekt von Anionen, welche in

natürlichen Systemen omnipräsent sind, auf die Sorption von As(V) sowie As(III) an synthetischen Hämatit, einem wichtigen Eisenoxid, zu untersuchen.

Die dazu definierten Teilziele waren (i) monodispersen, kolloidalen Hämatit herzustellen und diesen zu charakterisieren - dieser sollte als Modellsorbent zur Untersuchung der kompetitiven Sorption von Arsen, Carbonat und Silikaten mittels Batchexperimenten und ATR-FTIR Spektroskopie dienen (ii) den Effekt von Carbonat auf die Sorption von Arsenat und Arsenit an Hämatit in Abhängigkeit des pH Wertes sowie des CO₂ Partialdrucks zu untersuchen und die Beobachtungen im Rahmen eines Oberflächenkomplexierungsmodells zu quantifizieren, sowie (iii) die langsam ablaufende Sorption und Polymerisierung von Silikat an Hämatit zu charakterisieren und deren Effekt auf die Sorption von Arsenat und Arsenit zu bestimmen.

Zur Herstellung des Hämatits wurde eine modifizierte Form der sogenannten "Gel-Sol" Methode gewählt (reversed admixing). Das Produkt bestand aus einheitlich rautenförmigem, kolloidalem α -Fe₂O₃ und wies eine enge Verteilung der Partikelgröße auf (Kapitel 2). Die Charakterisierung beinhaltete wichtige physikalisch-chemische Parameter wie etwa die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, der Größenverteilung der Partikel sowie der pH abhängigen Reaktivität. Auf all diesen Resultaten aufbauend wurde ein 1-pK „three plane“ Modell (TPM) kalibriert, wobei nur eine einzige Art reaktiver Oberflächengruppen angenommen wurde.

Die kompetitive Sorption von Carbonat und Arsen auf Hämatit wurde mittels einer Kombination von abgeschlossenen Batch-Experimenten und ATR-FTIR Experimenten untersucht (Kapitel 3). Dabei wurde der CO₂ Partialdruck auf 0.39 (atmosphärisch), 10 oder 100 hPa fixiert. Die Daten aus den makroskopischen Experimenten zeigten, dass Carbonat unter atmosphärischen Bedingungen im pH-Bereich zwischen 3-7 einen geringen kompetitiven Effekt auf die Sorption von Arsenat und Arsenit hatte. Dieser Effekt nahm jedoch mit zunehmendem CO₂ Partialdruck und abnehmender Arsen-Konzentration zu: während die Sorption von Arsenat lediglich unter leicht sauren bis neutralen pH Werten reduziert wurde, war die Sorption von Arsenit im gesamten pH-Bereich deutlich herabgesetzt. Die Auswertung der ATR-FTIR Spektren zeigte,

dass sowohl im Fall von sorbiertem Arsenat als auch für sorbiertes Carbonat hauptsächlich bidentat binukleare innersphärische Oberflächenkomplexe gebildet wurden. Die Modellierung der Oberflächenkomplexierung erfolgte mit dem vorgängig kalibrierten 1-pK TPM. Basierend auf den Komplexstrukturen, welche aus den spektroskopischen Daten abgeleitet worden waren, und unter der Annahme, dass Arsenit innersphärische Komplexe bildet, konnten die makroskopischen Daten erfolgreich beschrieben werden. Die Resultate implizieren, dass gelöstes Carbonat in arsenbelasteten Systemen, in welchen Eisenoxide die wichtigsten Sorbenten darstellen, zu einer Zunahme der Konzentration von gelöstem Arsenit führen kann. Die Konzentration von gelöstem Arsenat dürfte jedoch lediglich unter neutralen bis basischen pH Werten und bei sehr hohen CO_2 Partialdrücken beeinflusst werden.

Die langsame Sorption und Polymerisierung von Silikat auf Hämatit sowie deren Effekt auf die Sorption von Arsenat und Arsenit auf Hämatit wurde in einer Kombination von Langzeit- und Kurzzeitexperimenten untersucht und beinhaltete Batch- und ATR-FTIR-Experimente (Kapitel 4). Monomere, oligomere und polymere Strukturen wurden aufgrund der Lage der Si-O Streck-schwingungen im ATR-FTIR Spektrum unterschieden. Dabei stellte sich heraus, dass der Kondensierungsprozess bei pH 3 langsamer ablief als bei pH 6. Unabhängig vom pH Wert wurde die Zunahme von oligomeren und polymeren Strukturen im Verlaufe der Zeit beobachtet. Selbst nach einer Reaktionszeit von mehr als 200 Tagen konnte kein Gleichgewichtszustand festgestellt werden. Die makroskopischen Kurz- und Langzeitexperimente zeigten, dass die Sorption von Arsenat und Arsenit auf Hämatit in der Gegenwart von gelöstem Silikat unter leicht sauren bis neutralen pH-Werten deutlich verringert war. Bei sauren pH Werten hatte Silikat lediglich einen schwachen kompetitiven Effekt auf die Sorption von Arsenat und Arsenit. In Systemen mit nur geringfügig saurem bis neutralem pH Wert ($\text{pH} > 6$) zeigt Silikat eine hohe Affinität zur Hämatit Oberfläche, was die beobachtete signifikante Abnahme der Oberflächenbelegung mit Arsen erklärt. Dieser Effekt wirkt sich stärker auf Arsenat als auf Arsenit aus.

In ihrer Kombination zeigen die in dieser Doktorarbeit erzielten Resultate, dass die Gegenwart von Carbonat und Silikat (welche in natürlichen Systemen überall vorkommen) das Sorptionsverhalten von Arsenat und Arsenit an Hämatit beträchtlich zu beeinflussen vermag. Da auch

Ferrihydrit und Goethit – dies sind nebst Hämatit die am häufigsten auftretenden Eisenoxide – eine vergleichbare Reaktivität gegenüber Arsenat, Arsenit und Anionen wie Carbonat und Silikat aufweisen, kann erwartet werden, dass in verschiedenen eisenoxidhaltigen Böden und aquatischen Systemen ebenfalls signifikante kompetitive Effekte von Carbonat und Silikat auf das Sorptionsverhalten von Arsenat und Arsenit auftreten.

Zuverlässige Schätzungen für das Verhalten von giftigen Spurenelementen wie z.B. Arsenat und Arsenit in natürlichen Systemen sollten folglich unbedingt dem kompetitiven Effekt von häufig vorkommenden und somit wichtigen Anionen wie Carbonat und Silikat Rechnung tragen.