

# Ferrous Iron Uptake Mechanisms at the Montmorillonite-Water Interface under Anoxic and Electrochemically Reduced Conditions

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Soltermann, Daniela

**Publication date:**

2014

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010239638>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH NO. 22103

**FERROUS IRON UPTAKE MECHANISMS  
AT THE MONTMORILLONITE-WATER INTERFACE  
UNDER ANOXIC AND ELECTROCHEMICALLY  
REDUCED CONDITIONS**

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
Dr. sc. ETH Zurich

presented by

DANIELA SOLTERMANN  
MSc ETH Environmental Sc.

born on 30.11.1984  
citizen of Vechigen BE

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Bernhard Wehrli, examiner  
Prof. Dr. Horst Geckeis, co-examiner  
Dr. Maria Marques Fernandes, co-examiner  
Dr. Bart Baeyens, co-examiner

2014

## SUMMARY

Iron is one of the most abundant redox-active elements in soils and sediments controlling metal and nutrient cycles as well as pollutant transformations. Within the numerous pools of iron that exist in nature, ferrous iron species associated with clay minerals play a pivotal role in subsurface environments. Clay minerals are strong sorbents for heavy metals and contaminants in natural and engineered environments because of their negative structural charge and reactive surface hydroxyl groups. Under these circumstances redox interactions and competitive sorption effects between ferrous iron (Fe(II)) and other metal species are an important issue. An improved knowledge of the Fe(II) uptake behavior on natural clay minerals is therefore essential for understanding the biogeochemical cycling of elements and the fate of heavy metals and radioactive contaminants.

This study explores the uptake processes of Fe(II), the nature of the iron surface complexes and the competitive sorption effects on synthetic and natural clay minerals. The uptake mechanisms of Fe(II) onto montmorillonite, a dioctahedral 2:1 clay mineral, were investigated by combining macroscopic sorption experiments, geochemical modeling and advanced surface analysis, such as X-ray absorption and Mössbauer spectroscopy. Batch sorption experiments were performed under anoxic and controlled reducing conditions in a specifically designed electrochemical cell.

A synthetic montmorillonite without structural iron and various dithionite-reduced clays, in which the structural Fe(III) was reduced to Fe(II), were used to avoid any redox interaction between sorbed Fe(II) and structural iron. The

concentration and pH dependent sorption of Fe(II) on both synthetic and dithionite-reduced montmorillonites followed well the sorption behavior of other divalent transition metals such as Ni and Zn. A two-site protolysis nonelectrostatic surface complexation and cation exchange sorption model was applied to quantitatively describe the uptake of Fe(II) on the synthetic montmorillonite. Two types of surface binding sites, so-called strong ( $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OFe}^+$ ) and weak sites ( $\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OFe}^+$ ), were required to reproduce the sorption of Fe(II) on the surface hydroxyl groups at the clay edge sites. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis of Fe sorbed onto the strong and weak sites indicated spectral differences between the iron surface complexes on both site types.

The influence of Fe(II) on the retention of other divalent metals was quantified by competitive sorption experiments on the synthetic montmorillonite using various combinations of Fe(II) and Zn(II). A selectivity in the competitive sorption behavior between Fe(II) and Zn(II) was found from batch sorption and EXAFS measurements. The two metals compete with one another for the same type of sorption edge sites if Fe(II) is present in excess, whereas noncompetitive sorption between trace Fe(II) ( $<10^{-7}$  M) and Zn(II) was observed if Zn(II) is present at concentrations between  $10^{-7}$  and  $10^{-3}$  M. Mössbauer spectroscopy measurements performed on clay samples with different Fe loadings indicated that surface-bound ferric iron (Fe(III)) was formed on the strong edge sites (up to  $1.2 \text{ mmol kg}^{-1}$ ). This finding implies the existence of sorption sites where a surface oxidation of the sorbed Fe(II) to Fe(III) is taking place, which are not accessible for Zn(II), and hence, provides an explanation for the noncompetitive sorption behavior observed.

In the second part of this study, Mössbauer and EXAFS spectroscopy combined with batch sorption experiments were employed to highlight the surface chemistry of Fe(II) on natural Fe(III)-bearing clay minerals. On Texas montmorillonite with a low structural Fe(III) content (0.5 wt %), the sorption of Fe(II) was consistent with the uptake behavior on the synthetic iron-free

---

montmorillonite and with redox-inactive transition metals such as Ni and Zn. In contrast, the interaction of Fe(II) with Fe(III)-rich montmorillonites (2.9 to 15.4 wt %) yielded considerably higher iron sorption values. Using surface analytical techniques, different iron surface complexes were identified on structurally Fe-low and Fe-rich montmorillonites. In the former case, the sorbed iron was predominantly present as Fe(II), whereas in the latter case nearly all the sorbed Fe(II) was oxidized to surface-bound Fe(III). The oxidation of the Fe(II) surface complexes to Fe(III) was coupled with an electron transfer to the structural Fe(III). A conclusion from these results is that differences in the availability of structurally redox-active iron sites lead to clay-specific sorption behaviors of Fe(II).

The complexity of the Fe(II) uptake processes on natural montmorillonites required us to reassess the current modeling approach and to further develop a surface complexation model including redox reactions on both the strong and weak edge sites. Under anoxic conditions (e.g.,  $E_h \sim +0.28$  V), the modeling results could quantitatively describe the increased Fe(II) uptake on Fe(III)-bearing montmorillonites by considering an oxidation reaction of the sorbed Fe(II) to Fe(III) surface complexes ( $\equiv S^{S,W}OFe^{2+}$ ). On the other hand, under strongly reducing conditions ( $E_h = -0.64$  V), the sorption of Fe(II) significantly decreased as predicted by the sorption model and Fe(II) was taken up without a subsequent oxidation ( $\equiv S^{S,W}OFe^+$ ). These observations strongly suggest that the retention of Fe(II) at the clay-water interface is controlled by the formation of Fe(II/III) surface complexes which in turn depends on the aqueous redox conditions ( $E_h$ ) and the redox-active sites available on the montmorillonite.

The sorption results obtained in this thesis provide reliable surface complexation reactions and associated thermodynamic constants for the uptake of Fe(II) on natural Fe-bearing montmorillonites exhibiting different structural Fe contents (up to 15.4 wt %) and redox states. Predictions based on the surface complexation constants of divalent metals may considerably underscore the

importance of clay minerals acting as Fe(II) sinks in anoxic environments. Under strongly reducing conditions, electrochemical sorption experiments and model predictions indicated a decreased uptake of Fe(II) on natural clays, which is consistent with other divalent metals. In this study batch sorption investigations provided clear evidence that in reducing environments where significant amounts of Fe(II) are present, Fe(II) bound to the clay surface is an important competing sorbate for divalent heavy metals and radiocontaminants. These findings may have important consequences for the safety analysis of radioactive waste repositories.

# ZUSAMMENFASSUNG

Eisen ist eines der redoxaktivsten und am weit verbreitetsten Elemente in Böden und Sedimenten, dessen Vorkommen die natürlichen Metall- und Nährstoffkreisläufe sowie den Abbau von Umweltschadstoffen entscheidend beeinflusst. In diesen Untergründen finden sich häufig Schichtsilikate, so dass deren wichtiger Bestandteil die Tonminerale und das mit denen assoziierte Eisen in Fokus rücken. Die negative strukturelle Ladung und die reaktiven Oberflächengruppen bewirken, dass Tonminerale wichtige Sorbenten für Schwermetalle und radioaktive Schadstoffe sind. Aufgrund dieser Eigenschaften können Redoxreaktionen und kompetitive Sorptionsprozesse zwischen dem tongebundenen zweiwertigen Eisen (Fe(II)) und anderen Metallspezies deren Sorptionsverhalten bestimmen. Eine fundierte Kenntnis der Sorptionsprozesse des Fe(II) an den natürlichen Tonmineralen ist demnach essenziell für ein verbessertes Verständnis der biogeochemischen Stoffkreisläufe sowie von Transport und Bioverfügbarkeit der Schwermetalle und radioaktiven Schadstoffe.

Die vorliegende Studie erforscht die Sorptionsprozesse des Fe(II) an Tonmineralen, die chemisch-physikalische Beschaffenheit von dessen Oberflächenkomplexen und die damit einhergehenden kompetitiven Sorptionseffekte. Das Sorptionsverhalten des Fe(II) an Montmorillonit, einem weit verbreiteten dioktahedrischen 2:1 Tonmineral, wurde anhand eines kombinierten makroskopischen und spektroskopischen Ansatzes untersucht. Für eine Quantifizierung der Eisenaufnahme wurden Batchversuche unter anoxischen und kontrollierten, reduzierenden Bedingungen in einer dafür eigens entwickelten elektrochemischen Zelle unternommen.

Um potentielle Redox-Wechselwirkungen zwischen dem sorbierten Fe(II) und dem Fe(III) in der Tonstruktur zu verhindern, wurden erste Untersuchungen an einem synthetischen, eisenfreien Tonmineral sowie an Dithionit-behandelten Tonen, bei denen das strukturelle Eisen reduziert vorliegt, durchgeführt. In beiden Fällen war die konzentrations- sowie die pH-abhängige Eisensorption mit der Aufnahme anderer zweiwertiger Übergangsmetalle konsistent (z.B. Nickel und Zink). Unter Anwendung eines nicht elektrostatischen Oberflächenkomplexierungs- und Kationenaustauschmodells konnte die Eisenaufnahme am synthetischen Tonmineral beschrieben werden, wobei die Berücksichtigung zweier unterschiedlicher Oberflächenkomplexe am Montmorillonit erforderlich war (d.h.  $\equiv\text{S}^{\text{O}}\text{Fe}^+$  und  $\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OFe}^+$ ). Strukturelle Unterschiede in der Nahordnung der Eisenspezies, die auf eine Sorption an zwei unterschiedliche Bindungsstellen an der Tonoberfläche schliessen lassen, konnten anhand röntgenabsorptionsspektroskopischer Messungen (EXAFS) gezeigt werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist anzunehmen, dass die Sorption von Fe(II) mit der Aufnahme gleichwertiger Schwermetalle bzw. Radionuklide an Tonmineralen konkurriert. Explizite Untersuchungen zum kompetitiven Sorptionsverhalten zwischen Fe(II) und Zn(II) bestätigten, dass beide Metalle um dieselben Sorptionsplätze konkurrieren, sofern das gelöste Fe(II) im Überschuss vorliegt, wohingegen kein Konkurrenzverhältnis zu beobachten war, falls Fe(II) in Spurenkonzentrationen ( $<10^{-7}$  M) und Zn(II) im Überfluss ( $10^{-7}$  bis  $10^{-3}$  M) vorhanden sind. Mössbauerspektroskopische Messungen an unterschiedlichen mit Eisen beladenen Tonproben zeigten, dass oberflächenkomplexiertes Fe(III) gebildet wird (bis zu  $1.2 \text{ mmol kg}^{-1}$ ). Diese spektroskopischen Beobachtungen liefern eine plausible Erklärung für das nichtkompetitive Sorptionsverhalten. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass an der Tonoberfläche Bindungsstellen mit einer hohen Affinität für das Fe(III) vorhanden sind, an denen das sorbierte Fe(II) zu Fe(III) oxidiert wird, welche hingegen für das Zn(II) schwer zugänglich sind.



---

Im zweiten Teil dieser Arbeit veranschaulichen spektroskopische Mössbauer- und EXAFS-Messungen in Kombination mit nasschemischen Batchversuchen die Oberflächenchemie des Fe(II) an natürlichen Fe(III)-haltigen Tonmineralien und die Auswirkungen des strukturellen Fe(III) auf das Sorptionsverhalten von Fe(II). An Texas-Montmorillonit, der einen tiefen strukturellen Fe(III)-Gehalt aufweist (0.5 % Gew.), bewirkte das Fe(II) das gleiche Sorptionsverhalten wie am synthetischen, eisenfreien Tonmineral, was mit demjenigen redoxinaktiver Übergangsmetalle wie z.B. Nickel und Zink übereinstimmt, wohingegen eine unerwartet hohe Eisenaufnahme an eisenreichen Montmorilloniten gemessen wurde (2.9 bis 15.4 % Gew.). Ein Vergleich der gebildeten Oberflächenkomplexe an den eisenarmen und -reichen Tonmineralien mittels Mössbauer- und EXAFS-Spektroskopie zeigte, dass im ersteren Fall Fe(II) die dominierende Oberflächenspezies war, während im letzteren nahezu das ganze tongebundene Fe(II) zu Fe(III) oxidierte. Die Oxidation des oberflächenkomplexierten Fe(II) war mit einem Elektronentransfer an das strukturelle Fe(III) gekoppelt. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass das Sorptionsverhalten des Fe(II) durch die verfügbare Menge an redoxaktivem, strukturellem Fe(III) in den Tonmineralien wesentlich beeinflusst wird.

Die Komplexität der Fe(II)-Sorptionsmechanismen an den natürlichen Tonmineralien erforderte eine Neubewertung der bisherigen Oberflächenkomplexierungsmodelle und deren Weiterentwicklung unter Einbeziehung von Redoxreaktionen an den spezifischen Bindungsstellen der Tonmineralienkanten. Unter anoxischen Bedingungen (z.B.  $E_h \sim +0.28$  V) war es möglich, die erhöhte Fe(II)-Sorptions am eisenreichen Montmorillonit durch eine Oxidation des sorbierten Fe(II) zu Fe(III)-Oberflächenkomplexen ( $\equiv S^{S,W}OFe^{2+}$ ) quantitativ zu beschreiben. Im Gegensatz dazu haben Messungen unter stark reduzierenden Bedingungen ( $E_h = -0.65$  V) erwiesen, dass die sorbierte Spezies als Fe(II) vorliegt und die Menge an spezifisch gebundenem Eisen an demselben Tonmineral deutlich abnimmt. Die experimentellen Ergebnisse stimmten mit den

Modellvorhersagen überein, was das Sorptionsmodell für die natürlichen Tonminerale zusätzlich validierte. Diese Beobachtungen führen zum Schluss, dass die Eisenaufnahme durch die Bildung von Fe(II/III)-Oberflächenkomplexen bestimmt wird, welche wiederum durch die Redoxbedingungen im System  $E_h$  und das Vorhandensein von redoxaktivem, strukturellem Eisen in den Tonmineralen kontrolliert werden.

Anhand der in dieser Dissertation vorgelegten Oberflächenreaktionen und -komplexierungskonstanten für die Fe(II)-Sorption an natürlichen Tonmineralien mit unterschiedlichen Gewichtsprozenten und Oxidationszuständen des strukturellen Eisens sind Vorhersagen über natürliche und technische Umweltsysteme möglich. Frühere Abschätzungen, basierend auf den Oberflächenkomplexierungskonstanten der zweiwertigen Metalle, führten teils zu einer deutlich unterschätzten Aufnahme des Fe(II) an den natürlichen Tonmineralien. Zusammenfassend kann aufgrund der elektrochemischen Versuche und der Modellvorhersagen davon ausgegangen werden, dass in genügend reduzierenden Umgebungen Fe(II) an natürlichen Tonmineralien mit ähnlichen Eigenschaften aufgenommen wird wie andere gleichwertige Übergangsmetalle (z.B. Kobalt, Nickel und Zink). Aufgrund dessen ist ein kompetitives Sorptionsverhalten mit zweiwertigen Schwermetallen und radioaktiven Schadstoffen zu erwarten, was möglicherweise entscheidende Konsequenzen für die Sicherheitsanalyse der geologischen Tiefenlagerung radioaktiver Abfälle hätte.