

BINDING AF ARSENAAT OG ARSENAIT PÅ KALCIT

Civilingeniør, ph.d.stud. Helle Ugilt Sø
Docent Dieke Postma
Lektor Rasmus Jakobsen
Lektor Flemming Larsen
Institut for Miljø & Ressourcer, DTU

ATV MØDE

ARSEN I GRUNDEVAND OG DRUKKEVAND

HELNAN, MARSELIS HOTEL
3. oktober 2007

RESUMÉ

Batchforsøg viser at arsenit (As(III)) ikke bindes til kalcit, hvorimod arsenat (As(V)) bindes stærkt til kalcit. Forskellen skyldes muligvis ladningsforskelle på arsenit og arsenat. Forsøg med elve forskellige opløsninger, alle i ligevægt med kalcit, viste at bindingen af arsenat på kalcit påvirkes af pH, ionstyrken og aktiviteten af calcium, karbonat og bikarbonat. Mængden af bundet arsenat til kalcit falder med stigende alkalinitet, hvilket tyder på en konkurrence mellem karbonat og arsenat. Resultaterne af forsøgene er efterfølgende blevet brugt til at opstille en velfungerende model af binding af arsenat på kalcit.

INDLEDNING

Forhøjede koncentrationer af arsen i drikkevand fra grundvand er et stort problem mange steder verden over /1/. Binding til mineraler er ofte en styrende parameter for mobiliteten af sporstoffer og studier har vist at arsen bindes stærkt til jernoxider og ler /2;3/. Kalk er et mineral, der ofte er til stede i grundvandsmagasiner, men vi ved meget lidt om hvorvidt kalk påvirker mobiliteten af arsen. At arsenat (As(V)) kan bindes til kalcit er blevet påvist ved enkelte studier /3;4/. Også arsenit (As(III)) er blevet påvist at bindes til kalcit /5/, hvilket ikke stemmer overens med et tidligere studie /6/, der viste, at arsenit ikke bindes til kalcit.

Formålet med dette studie har været at undersøge bindingen (både sorption og desorption) af arsenat og arsenit til kalcit som funktion af tid. Derudover at undersøge bindingen som funktion af koncentrationen af arsen, pH, ionstyrke og aktiviteten af Ca^{2+} , CO_3^{2-} and HCO_3^- . Ved brug af resultaterne er der blevet opsat en model i PHREEQC for binding af arsenat til kalcit.

METODE

Alle forsøg blev udført i 20 mL PE vials. Den syntetiske kalcit blev ved røntgen diffraktion påvist at være ren kalcit og overfladearealet blev målt ved multipoint N_2 BET. Alle forsøg blev gennemført med duplikater.

Elve vandige opløsninger i ligevægt med kalcit blev fremstillet med destilleret vand og ca. 10 g kalcit pr. L. Denne blanding blev gennemboblet med $\text{N}_2:\text{CO}_2$ gas blandinger eller atmosfærisk luft til opløsningen kom i ligevægt med kalcit. Dette blev tjekket ved målinger af calcium, pH og alkalinitet. Opløsningen blev herefter filtreret gennem et 0.2 μm filter. Sammensætningen af de elve opløsninger kan ses i tabel 1.

Stamopløsning af arsenat og arsenit blev fremstillet ved at tilsætte hhv. Na_2HAsO_4 eller NaAsO_2 til den filtrerede opløsning i ligevægt med kalcit. Herudover blev der til forsøgene med arsenat også brugt en stamopløsning med radioaktivt $^{73}\text{As(V)}$. Koncentrationen af arsenit blev målt på GFAAS, mens koncentrationen af arsenat blev målt indirekte ved at måle aktiviteten af $^{73}\text{As(V)}$ ved scintillations tælling. Denne metode blev verificeret ved målinger af total koncentrationen af arsenat på GFAAS og aktiviteten af ^{73}As på samme prøver.

Opløsning	logP _{CO2}	pH	[Ca ²⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃ ⁻]	Ion styrke	SI _{kalcite}
1	-0.33	6.09	8.49e-03	3.90e-07	7.69e-03	0.057	0.00
2	-2.40	7.00	1.01e-02	3.15e-07	6.36e-04	0.070	-0.02
3	-2.30	7.03	7.94e-03	3.54e-07	7.57e-04	0.051	-0.07
4	-2.00	7.03	3.92e-03	9.24e-07	1.73e-03	0.020	0.04
5	-1.60	7.05	1.57e-03	2.10e-06	4.13e-03	0.007	0.00
6	-1.30	7.01	9.94e-04	3.69e-06	7.73e-03	0.010	0.05
7	-3.42	7.46	1.02e-02	3.04e-07	1.97e-04	0.073	-0.03
8	-3.42	7.92	1.08e-03	3.13e-06	6.34e-04	0.004	0.01
9	-2.30	7.97	1.23e-04	3.65e-05	7.69e-03	0.009	0.13
10	-3.42	8.15	5.501e-4	7.026e-6	9.906e-4	0.002	-0.10
11	-3.42	9.13	7.88e-06	4.72e-04	7.61e-03	0.011	0.05

Tabel 1. Vandkemi for de 11 opløsninger i ligevægt med kalcit. Aktiviteten er baseret på målte koncentrationer og beregnet vha. PHREEQC.

Generelt for alle batchforsøg blev en afvejet mængde kalcit i 20 mL vials tilsat en afvejet mængde filtreret opløsning i ligevægt med kalcit. Denne blanding blev roteret i 2 døgn i diffusionstætte poser fyldt med den N₂:CO₂ gas blanding, der var blevet brugt til fremstilling af opløsningen. Herefter blev der tilsat stamopløsning af enten arsenit eller arsenat. Efter en sorptionstid på 3 timer for arsenat og 24 timer for arsenit blev der udtaget 0.2 µm filtrerede prøver til analyse af pH, alkalinitet og koncentration af arsen og calcium.

For mere information om metoden for de enkelte forsøg, se /7/.

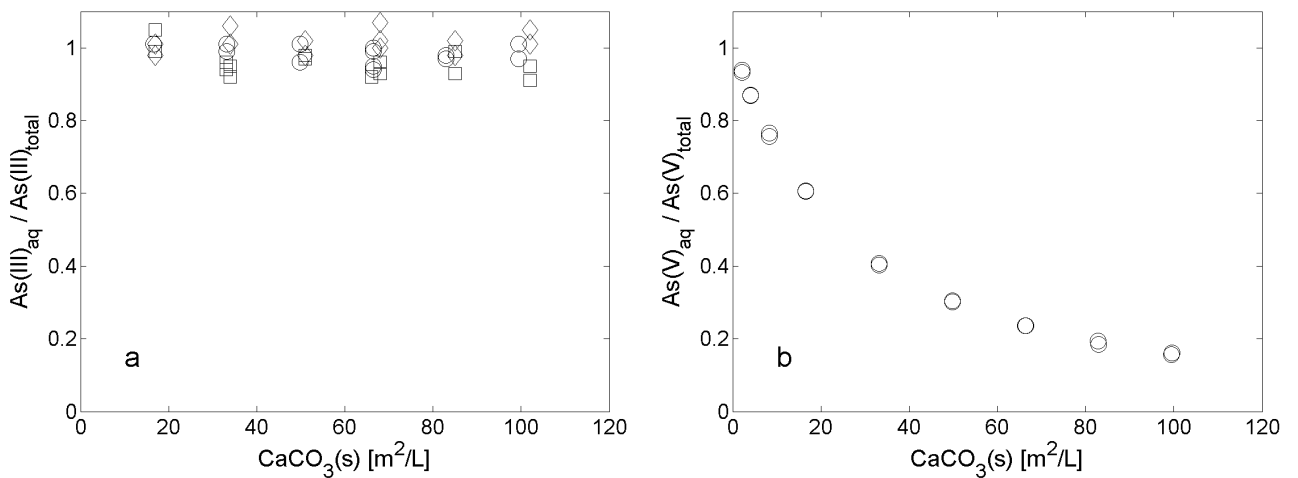
RESULTATER OG DISKUSSION

Batchforsøg med samme total koncentration af arsenit og varierende mængder af kalcit viser, at arsenit ikke sorberer til kalcit, se figur 1a. Forsøget er blevet gennemført med tre forskellige opløsninger i ligevægt med kalcit, med store forskelle i koncentrationen af calcium og alkalinitet. I figur 1b ses det tilsvarende forsøg med arsenat. Dette forsøg viser en tydelig sammenhæng mellem mængden af kalcit og den vandige koncentration af arsenat. Dette indikerer at arsenat fjernes fra vandfasen ved enten sorption og/eller overfladeudfældning. Figur 1 viser således at arsenat bindes til kalcit, mens dette ikke er tilfældet for arsenit.

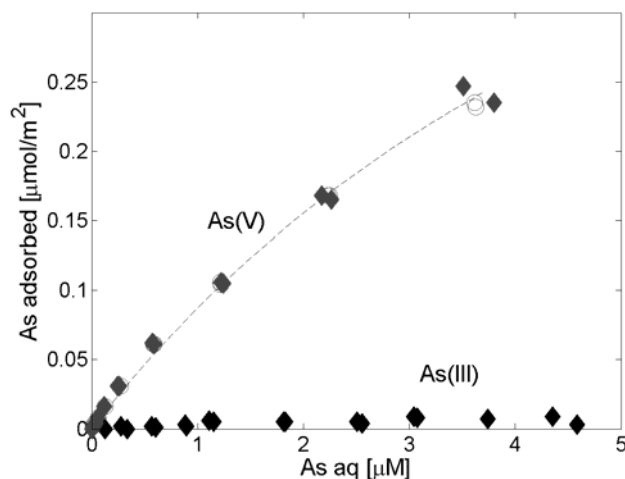
Denne store forskel på de to redoxformer af arsen ses også i figur 2. Her ses sorptionsisotermene for hhv. arsenit og arsenat i forsøg med samme opløsning i ligevægt med kalcit. Arsenit sorberer ikke, mens sorptionen af arsenat viser en typisk sorptionsisoterm, der kan beskrives ved en Langmuir isoterm. Sorptionsisotermen for arsenat er en smule afbøjet med tegn på et sorptionsmaksimum. Dette maksimum er mindre end et monolag på kalcit (ca. 10-14%).

Forskellen på bindingen af arsenat og arsenit på kalcit kan muligvis skyldes forskelle i ladning. Kalcitoverfladen er i forsøgene positivt ladet, arsenat er negativt ladet (H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻), mens arsenit er neutral (H₃AsO₃⁰). Denne hypotese mangler dog at blive belyst nærmere.

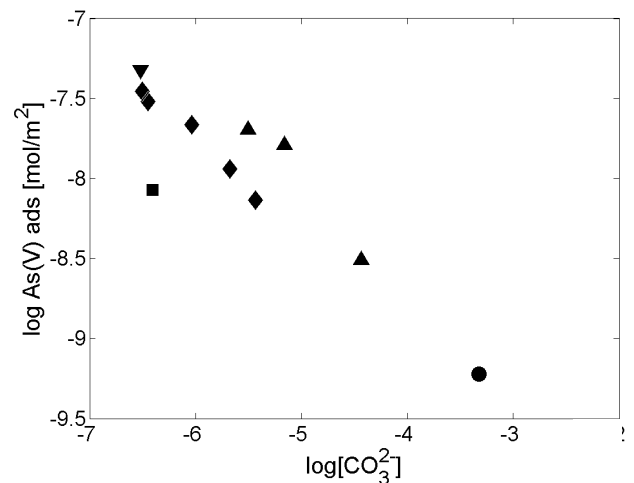
Bindingen af arsenat til kalcit afhænger af opløsningens sammensætning. Når aktiviteten af karbonat stiger, falder sorptionen, se figur 3. Dette kan skyldes konkurrence mellem arsenat og karbonat om sorptionspladser.



Figur 1. Sorption af arsenit og arsenat til kalcit som funktion af mængden af kalcit. (a) Total koncentration af arsenit: $0.67 \mu\text{M}$ og opløsning 7 (□), 8 (o) og 9 (◇) i ligevægt med kalcit (tabel 1). (b) Total koncentration af arsenat: $6.7 \mu\text{M}$ og opløsning 8 (o) i ligevægt med kalcit.

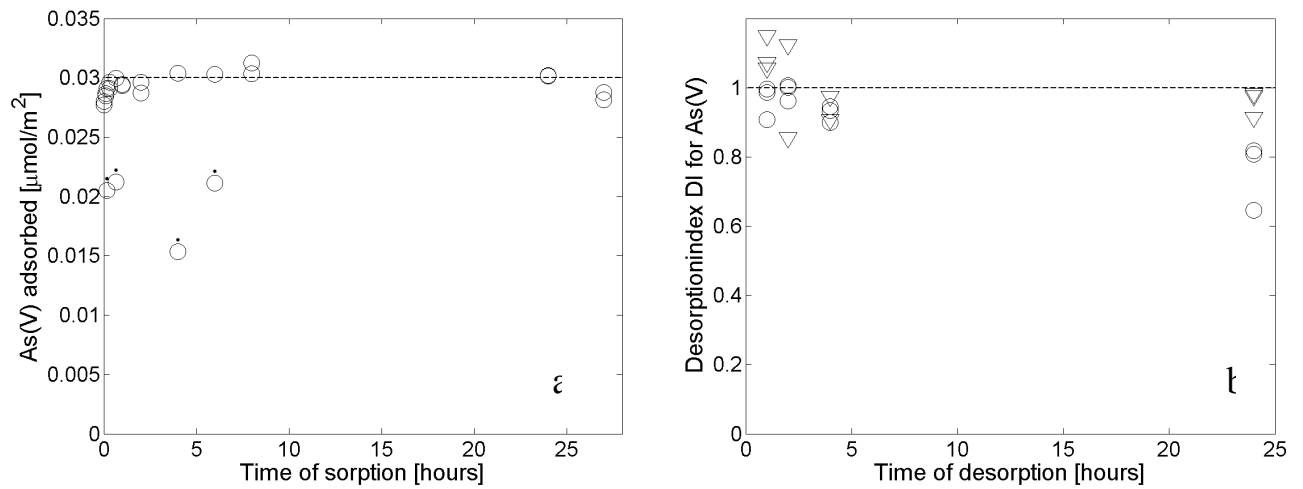


Figur 2. Sorptions isotermer for sorption af arsenat og arsenit til kalcit i opløsning 7 i ligevægt med kalcit (tabel 1). Koncentrationen af arsenat er blevet analyseret på GFAAS (◇) og aktiviteten af $^{73}\text{As}(\text{V})$ blev talt ved scintillationstælling (o).

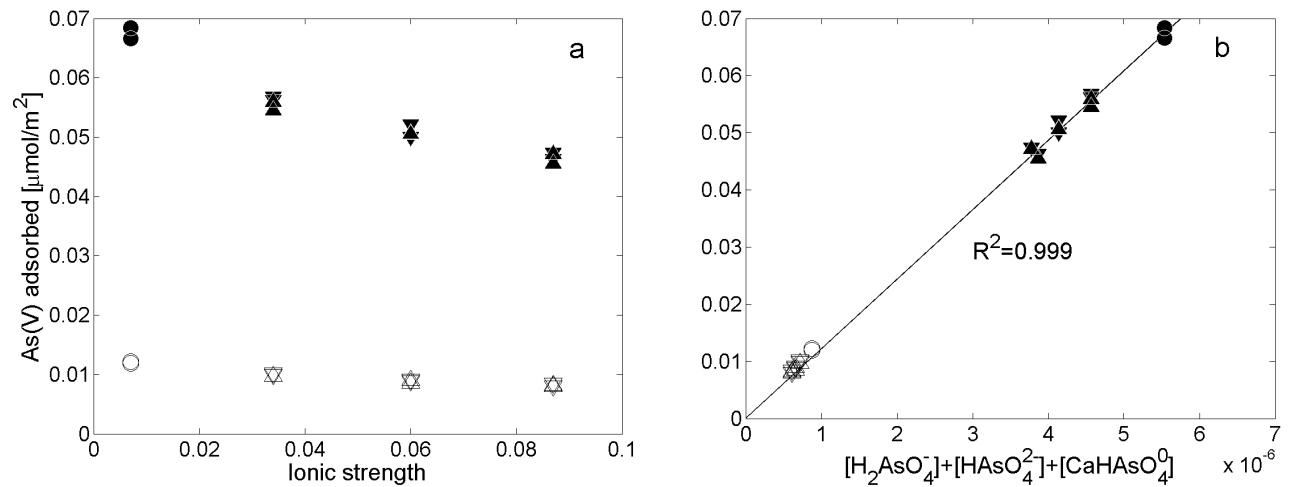


Figur 3. Biding af $1 \mu\text{M}$ arsenat til kalcit som funktion af aktiviteten af carbonat. Opløsning i ligevægt med kalcit ved pH 6 (■), pH 7 (◇), pH 7.5 (▽), pH ~8 (▲) and pH ~9 (●), (se tabel 1).

Kinetikken for binding af arsenat til kalcit er også blevet undersøgt, se figur 4a. Bindningen sker meget hurtigt. Allerede efter 20 minutter er systemet i ligevægt. Desorptionen er også hurtig og fuldstændig efter en time, se figur 4b (et desorptions index på 1 viser fuld desorption). Bindningen af arsenat til kalcit er således i høj grad reversibel, hvilket tyder på at arsenat ikke bliver inkorporeret i kalcit krystallen.



Figur 4. (a) Kinetik for sorption af 1 μM arsenat til kalcit i opløsning 7 i ligevægt med kalcit (tabel 1). (b) Kinetik for desorption af arsenat til kalcit efter 3 timers sorption i opløsning 2 (∇) og 7 (o) i ligevægt med kalcit (tabel 1). Et DI på 1 indikerer fuld desorption, mens DI på 0 indikere ingen desorption.



Figur 5. (a) Sorptionen af arsenat til kalcit som funktion af ion styrken. pH og aktiviteten af Ca^{2+} , CO_3^{2-} and HCO_3^- er konstant. Opløsning 5 (\bullet) i ligevægt med kalcit (tabel 1) tilsat KCl (\blacktriangle) eller LiCl (\blacktriangledown). Total koncentration af arsenat: 1 μM (åbne symboler) og 6.7 μM (lukkede symboler). (b) Samme forsøg afbildet som adsorberet arsenat som funktion af aktiviteten af arsenat i vandfasen.

Ionstyrken påvirker også bindingen af arsenat på kalcit. Dette ses af figur 5, hvor ionstyrken er ændret, men aktiviteten af Ca^{2+} , CO_3^{2-} og HCO_3^- er fastholdt. Sorptionen falder, når ionstyrken stiger (figur 4a) og dette fald er korreleret til aktiviteten af arsenat (figur 4b).

MODEL

Ud fra de eksperimentelle data er der blevet sat en sorptionsmodel op for binding af arsenat på kalcit. Modellen er stadig under udarbejdelse og derfor er resultaterne vist her foreløbige.

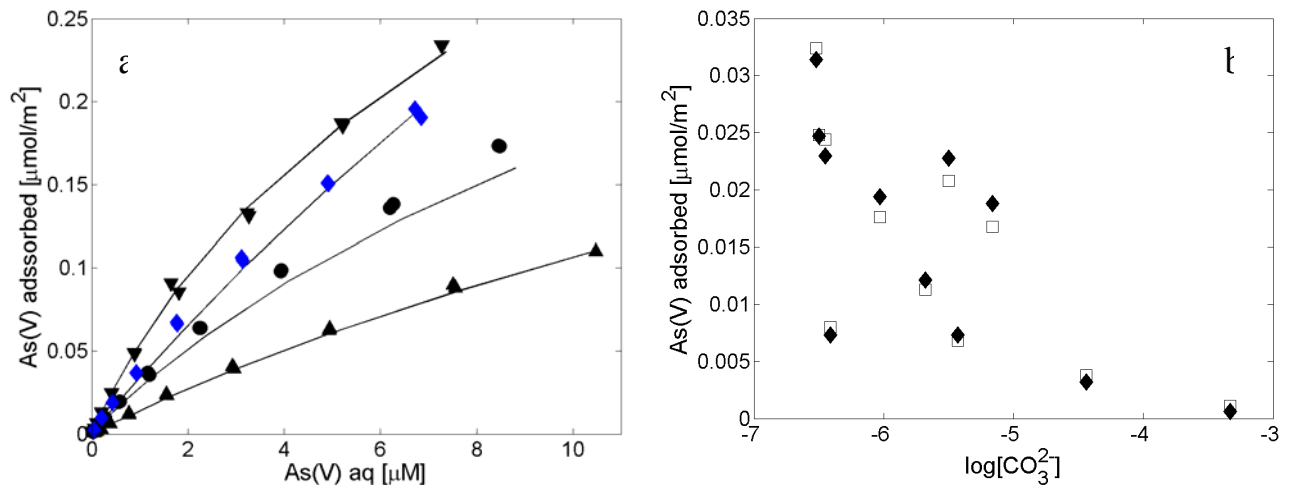
Modellen bygger på ionbytning mellem arsenat ioner og karbonat og bikarbonat. For at kunne modellere afbøjede sorptionsisotermer, der følger data fra laboratorieforsøgene, har det været nødvendigt at indføre to typer af bindingspladser: stærke og svage pladser. Dette koncept bliver også brugt til modellering af binding til jernoxider /8/. Det optimerede antal af stærke pladser er omkring 0.08-0.42 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, og de stærke pladser kan f.eks. betragtes som kinks på kalcitover-fladen.

Ligevægtskonstanter for de vandige arsenat komplekser er listet i tabel 2, mens ionbytningskonstanter for den foreløbige model kan ses i tabel 3.

Reaction	LogK	Reference	Exchange half reaction	LogK
$\text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+$	-2.24	/9/	$\text{CO}_3^{2-} + \text{Yw}^+ = \text{CO}_3\text{Yw}^-$	0.0
$\text{H}_2\text{AsO}_4^- = \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+$	-6.96	/9/	$\text{HCO}_3^- + \text{Yw}^+ = \text{CO}_3\text{Yw}$	-2.711
$\text{HAsO}_4^{2-} = \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+$	-11.50	/9/	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{Yw}^+ = \text{H}_2\text{AsO}_4\text{Yw}$	-1.998
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- = \text{CaH}_2\text{AsO}_4^+$	1.30	/10/	$\text{HAsO}_4^{2-} + \text{Yw}^+ = \text{HAsO}_4\text{Yw}^-$	-1.72
$\text{Ca}^{2+} + \text{HAsO}_4^{2-} = \text{CaHAsO}_4^0$	2.66	/10/		
$\text{Ca}^{2+} + \text{AsO}_4^{3-} = \text{CaAsO}_4^-$	4.36	/10/	$\text{CO}_3^{2-} + \text{Ys}^+ = \text{CO}_3\text{Ys}^-$	0.0
Tabel 2. Ligevægtskonstanter for vandige arsenat komplekser.			$\text{HCO}_3^- + \text{Ys}^+ = \text{CO}_3\text{Ys}$	-1.142
			$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{Ys}^+ = \text{H}_2\text{AsO}_4\text{Ys}$	1.785
			$\text{HAsO}_4^{2-} + \text{Ys}^+ = \text{HAsO}_4\text{Ys}^-$	-1.816
			Number of Yw-sites [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	8.3
			Number of Ys-sites [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	0.17
Tabel 3. Foreløbig ionbytningsmodel for bindingen af arsenat til kalcit.			Yw ⁺ : weak sites and Ys ⁺ : strong sites	

Modellen passer godt til de eksperimentelle resultater – se figur 6a og 6b. Isotermen vist som ♦ i figur 6a blev ikke brugt til kalibrering, men er i stedet blevet brugt til at validere modellen. Den gode overensstemmelse mellem data og model viser at modellen er i stand til at beregne bindingen af arsenat til kalcit i det simple vand-kalcit-CO₂ system.

Overslagsberegninger af mobiliteten af arsenat i magasiner med kalcit eller andre kalkholdige mineraler, viser at arsenat retarderes en faktor 2-5 ved tilstedeværelsen af 1-5% kalcit, mens retardationen er signifikant i rene kalkmagasiner, med en mobilitet omkring 100 gange langsommere end vand. Den store forskel i bindingen af arsenit og arsenat til kalcit betyder, at arsenat vil være i høj grad immobil i kalkmagasiner, mens arsenit vil være mobil.



Figur 6. Sammenligning af laboratoriedata og model. (a) Binding af arsenat til kalcit i opløsning 2 (\blacktriangledown), 4 (\bullet) and 5 (\blacktriangle) og 11 (\blacklozenge) (tabel 1). Linierne viser den modellerede binding. (b) Binding af 1 μM arsenat til kalcit som funktion af aktiviteten af carbonat. Eksperimentel data (\blacklozenge) og model (\square).

REFERENCER

- /1/ Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water , D.K.Nordstrom, 2004, *Science* **296**, 2143-2145.
- /2/ Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility, S. Dixit og J. G. Hering, 2003, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4182-4189.
- /3/ Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil – arsenic , S. Goldberg og R. Glaubig, 1988, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 1297-1300.
- /4/ Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms, V. G. Alexandratos, E. J. Elzinga og R. J. Reeder, 2007, *Geochim. Cosmochim. Acta* doi:10.1016/j.gca.2007.06.055
- /5/ Arsenite sorption and co-precipitation with calcite, G. Román-Ross, G. J. Cuello, X. Turrillas, A. Fernández-Martínez og L. Charlet, 2006, *Chem. Geol.* **223**, 328-336.
- /6/ Oxidation and sorption of arsenite by manganese dioxide as influenced by surface coatings of iron and aluminium oxides and calcium carbonate, D. W. Oscarson, P. M. Huang og U. T. Hammer, 1983, *Water, air and soil pollution* **20**, 233-244.
- /7/ Sorption and desorption of arsenate and arsenite to calcite, H. U. Sørensen, D. Postma, R. Jakobsen og F. Larsen, 2007, *article in prep.*
- /8/ Surface complexation modelling: hydrous ferric oxides, D. A. Dzombak og F. M. M. Morel, 1990, John Wiley & Sons.
- /9/ Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings, D. Langmuir, J. Mahoney og J. Rowson, 2006, *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2942-2956.
- /10/ The stability of calcium arsenates at $23 \pm 1^\circ\text{C}$, J. V.Bothe og P. W.Brown, 1999, *J. Hazard. Mat.* 197-207

