

Oxidation of arsenite by dissolved oxygen, manganese and iron oxyhydroxides in aqueous solutions

By
Shaily Rahman

Department of Earth and Planetary Sciences
McGill University
Montréal, Québec, Canada

February 2004

A thesis submitted to the Office of Graduate and Postdoctoral Studies in
partial fulfillment of the requirements of the degree of Master of Science

© S. Rahman 2004

ABSTRACT

Oxidation of dissolved arsenite was studied in 0.05M and 0.7M NaCl aqueous solutions. The experimental conditions included a range of pH (3 to 9), presence and absence of ambient light, presence and absence of oxygen, and presence and absence of amorphous and crystalline Mn and Fe oxyhydroxides at (Mn - Ox and Fe-Ox) constant solid: solution ratios of 0.0002. All experiments were conducted at a temperature of $23 \pm 4^\circ\text{C}$ and initial arsenite concentration of approximately 100 ppb. Arsenic speciation was determined both in the aqueous phase and in the combined solid and aqueous phases.

Aqueous arsenite oxidation by oxygen alone is slow; only 20% of the initial As(III) was oxidized after 4 months. Light, pH, and ionic strength had no effect on the oxidation rate of arsenite by dissolved oxygen. In the presence of manganese- and iron oxyhydroxides (Mn-Ox and Fe-Ox), the oxidation of arsenite is rapid: within 15 minutes, more than 80% of the initial As(III) was oxidized to As(V) by crystalline and amorphous Fe-Ox, and by amorphous Mn-Ox. In the presence of crystalline Mn-Ox, more than 20% of the initial As(III) was oxidized within the first 5 minutes of the experiment. Dissolved oxygen was not essential for the arsenite oxidation by the metal oxides.

Where metal oxides are abundant in nature, rapid oxidation of arsenite can be expected. If metal oxides are rare, such as in the water column of a lake or ocean, oxidation of As(III) will be slow. The speciation of arsenic in environmental samples can be preserved for several months as long as a solid metal oxide phase is not present (i.e. in acidified samples). The amount of dissolved arsenic in heterogeneous media such as porewaters and groundwaters is related to the type of carrier phase: As(V) desorbs to a greater extent from amorphous Mn-Ox than

from Fe-Ox. Arsenate will preferentially adsorb to Fe-Ox. Arsenite oxidation can occur in oxygen-depleted environments, such as the suboxic zone of sediments provided metal oxides are present. As(V) forms different types of complexes on metal oxides in the presence and in the absence of O₂.

RÉSUMÉ

L'oxydation de l'arsénite dissous a été étudiée en solutions aqueuses de 0,05 et 0,7M NaCl. Les conditions expérimentales incluaient un pH variable de 3 à 9, la présence et l'absence de lumière, la présence et l'absence d'oxygène, et la présence et l'absence d'oxyhydroxydes de manganèse et de fer amorphes et cristallins à un ratio solide:solution constant de 0,0002. Toutes les expériences ont été menées à température ambiante ($T = 23 \pm 4$ °C) et la concentration initiale d'arsénite était de 100 ppb.

L'oxydation de l'ion arsénite par l'oxygène est lente : seulement 20% de l'arsénite, As(III), initial était oxydée après 4 mois. La lumière, la pH et la force ionique n'ont aucun effet sur la vitesse d'oxydation de l'arsénite en présence d'oxygène dissous. En présence d'oxyhydroxydes de manganèse et de fer (Mn-Ox et Fe-Ox), l'oxydation de l'arsénite est rapide : en moins de 15 minutes, plus de 80% de l'As(III) initial était oxydé en As(V) par Fe-Ox cristallin et amorphe, ainsi que par Mn-Ox amorphe. En présence de Mn-Ox cristallin, 5 minutes suffisaient pour oxyder plus de 20% de l'As(III) initial. La présence d'oxygène dissous n'était pas essentielle pour l'oxydation de l'arsénite par les oxydes métalliques.

Dans les systèmes naturels où les oxydes métalliques sont abondants, l'ion arsénite sera vraisemblablement oxydé rapidement. A l'inverse, dans un environnement pauvre en oxydes métalliques tel que la colonne d'eau, l'oxydation d'As(III) sera lente. La spéciation de l'arsenic dissous peut être maintenue dans un échantillon pour des périodes allant jusqu'à plusieurs mois tant que des oxydes métalliques solides ne sont pas présents (i.e. échantillons acidifiés). Le relargage d'arsenic dans les eaux porales et souterraines est lié au

type de phase sur laquelle il est adsorbé : Mn-Ox relargue davantage d'As(V). Les ions arsénates seront préférentiellement adsorbés sur les Fe-Ox. L'oxydation de l'arsénite peut cependant avoir lieu dans des environnements sans oxygène comme la zone suboxique des sédiments. Selon la présence ou l'absence d'oxygène, l'As(V) formera différents complexes sur les oxydes métalliques.