THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Présentée par

Areej Adra

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie

UMR 7590 CNRS – UPMC

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité Géosciences et Ressources Naturelles - ED 398

Structure et réactivité des nano-oxyhydroxydes de fer et d'aluminium en aval d'un drainage minier acide

Soutenue le 05 Septembre 2014 devant le jury composé de :

Guillaume Morin (Directeur de Recherche, CNRS), Directeur de thèse

Georges Ona-Nguema (Maître de Conférences, UPMC), Co-Directeur de thèse

Jérôme Rose (Directeur de Recherche, CNRS), Rapporteur

Mélanie Davranche (Maître de Conférences, Université de Rennes 1), Rapporteur

Corinne Casiot (Chargée de Recherche, Université de Montpellier 2), Examinateur

Thierry Allard (Directeur de Recherche, CNRS), Examinateur

Résumé de thèse

Dans les sédiments de rivière à l'aval des drainages miniers acides (DMA), l'arsenic est souvent présent sous les formes As(III) et As(V) associées à des minéraux de type (oxy)hydroxydes de fer et d'aluminium. La structure et la réactivité de ces minéraux qui piègent l'arsenic dans les particules en suspension et dans les sédiments de fond n'ont pour l'instant été que très peu étudiés sur le terrain. Pourtant ces pièges représentent probablement un des facteurs majeurs de contrôle de ce type de contamination dans les eaux à pH proche de la neutralité, impactées par les DMA.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié la cristallochimie d'une série d'échantillons de ferrihydrites (Fh) riches en aluminium prélevées dans les sédiments de la rivière Amous (Gard, France – pH 6-8,4), laquelle est affectée par le DMA du site de Carnoulès, contaminé par l'arsenic. Ces Fh ont été caractérisées et comparées à une série de Fh alumineuses synthétiques analogues, qui présentent différents rapports molaires Al/Fe. Des expériences d'adsorption de As(III) et As(V) ont été réalisées sur ces Fh alumineuses et non-alumineuses à pH 6, afin d'évaluer l'influence de l'aluminium sur le piégeage de l'arsenic.

Cette étude a combiné l'analyse chimique des solutions avec la caractérisation des solides par Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique en Transmission (MET) et la Spectroscopie d'Absorption des Rayons X (XAS). Nous constatons que la ferrihydrite est la phase majoritaire qui se forme au cours de la neutralisation des DMA, et que jusqu'à 25-30 ± 10 mol% Al est substitué à Fe dans la structure de ces Fh. Les Fh alumineuses synthétisées sont moins substituées en aluminium (14 à 20 ± 5 mol% Al).

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité du piégeage de l'arsenic dépend fortement de la présence d'aluminium dans la ferrihydrite et de l'état d'oxydation de l'arsenic. En effet, à pH 6, l'adsorption de As(III) diminue fortement avec le rapport Al/Fe, tandis que l'adsorption de As(V) augmente avec le rapport Al/Fe. La spectroscopie EXAFS suggère que, à pH6, As(III) forme des complexes de surface bidentate similaires sur les Fh alumineuses ou non-alumineuses, sans évidence de complexation sur les sites aluminols de la surface. En revanche, l'adsorption de As(V), connue par ailleurs pour impliquer des liaisons hydrogène avec la surface de la Fh, apparaît être moins affectée, voire favorisée par la présence d'aluminium. Les données EXAFS montre cependant qu'une fraction de As(V) forme des complexes d'adsorption bidentate sur la Fh alumineuse et sur les Fh non-alumineuses naturelles et synthétiques. Ces résultats constituent une preuve directe du piégeage de l'arsenic par les Fh alumineuses, ce qui souligne l'importance possible du rôle de ces phases minérales dans le piégeage de polluants dans les systèmes naturels ou anthropisés et que la présence d'aluminium peut fortement modifier la réactivité de surface de ce nanomatériau naturel.

Mots-clés: Arsenic, Ferrihydrite, Composition, Structure, Réactivité

Abstract

In the river system downstream of acid mine drainage (AMD) where the pH of water declined to near neutral, arsenic is usually present as As (III) and As (V) associated to iron and aluminum oxyhydroxydes. Structure and reactivity of these arsenic scavangers have so far been little investigated in the field. However, these traps are probably one of the major factors controlling this type of contamination in water at pH close to neutral, impacted by the DMA.

In this thesis, a series of aluminum-rich ferrihydrite (Fh), was removed from the sediments of the river Amous (Gard, France- pH 6-7), which is affected by the AMD Carnoulès contaminated with arsenic. These Fh samples were characterized and compared with a series of Al-bearing Fh, which have different molar ratio of Al/Fe. As(III) and As(V) adsorption experiments were carried out on Al-free ferrihydrite and Al-bearing ferrihydrite at pH 6 to evaluate the influence of aluminum on the arsenic scavenging.

This study combined water chemistry analysis with characterization of solide : X-ray diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Absorption Spectroscopy of X-rays (XAS).We note that Fh is the predominant phase forming during the neutralization of the AMD, and that up to 25–30 ± 10 mol% Al substitutes for Fe in the structure of Fh naturelle. Synthetic aluminous Fh are found to be less Al-substituted (14–20 ± 5 mol %Al) regardless of the molar ratio Al/Fe we used.

The results obtained show that the trapping efficiency of arsenic strongly depends on the presence of aluminum in the ferrihydrite and the oxidation state of the arsenic. Indeed, at pH 6, the adsorption of As (III) greatly decreases with the Al / Fe ratio, whereas the adsorption of As (V) slightly increases with the Al / Fe ratio. The EXAFS analysis suggest that, at pH 6, As(III) forms similar surface complexes (type bidentate) on both Al-free and Al-bearing Fh without evidence of complexation on aluminols sites of the surface. However, the adsorption of As (V), is known to involve hydrogen bonds with the surface of the Fh, appears to be less affected by the presence of aluminum. EXAFS spectroscopy shows however a fraction of As (V) forms adsorption complexes of bidentate on the surface of Al-free and Al-bearing Fh natural and synthetic.
These results provide direct evidence of arsenic sequestration by aluminous Fh, underscoring the potential importance of the role of these mineral phases in the trapping of pollutants in natural and engineered systems, and the presence of aluminum can greatly modify the surface reactivity of this natural nanomaterial.

Keyword. Arsenic, Ferrihydrite, Composition, Structure, Reactivity

ملخص الأطروحة :

في الرسوبات النهرية عند منطقة مصب مياه الصرف الحمضية لمنجم ما , غالبا ما يتواجد الزرنيخ بشكلِ As(III) و As(V) مترافق مع فلزات من نوع اوكسي هيدروكسيد الحديد والألمنيوم. لم تدرس بشكل موسع حتى الآن بنية هذه النوع من المعادن, وفعاليتها في اصطياد الزرنيخ في هذه الرسوبات في الطبيعة. مع أن هذه المصائد المعدنية يمكن لها أن تساهم بشكل كبير في التحكم بهذا النوع من التلوث بالزرنيخ في المياه.

العينات المنتقاة لهذه الدراسة أخذت من رسوبات نهر أموس (منطقة جارد , فرنسا) بعد اختلاطه بمياه الصرف الحمضية لمنجم كارنولس الملوثة بالزرنيخ (منجم كارنولس : أحد مناجم الرصاص الذي تم إغلاقه في عام 1962 ولكن المخلفات التي خلفها وراءه لا تزال أثارها السلبية حتى الآن تؤثر على البيئة هناك. هذه المخلفات تحتوي بشكل رئيسي على فلزات الكبريتيدات مثل الأرسينيوبيريت FeAsS والبيريت FeS_2 التي بنتيجة تعرضها للهطولات المطرية تأكسدت وتحرر الزرنيخ والحديد منها إلى المياه المتدفقة التي أصبحت شديدة الحموضة وهذا ما نطلق عليه Acid Mine Drainage). مياه الصرف الحمضية لهذا المنجم (pH=2-4) بعد جريانها لحوالي 1,3 km تصب بنهر أموس (pH = 8,5) حيث أنه في منطقة الاختلاط وما بعدها نجد أن قيمة ال pH أصبحت تتراوح بين (6-8,5)).

في إطار هذا العمل, قمنا أولا بدراسة البنية الكيمائية والبلورية لمجموعة من عينات الفيرهيدريت (الفيرهيدريت : هو أحد أنواع أوكسي هيدروكسيد الحديد ($5Fe_2O_3.9H_2O$)) الغنية بالألمنيوم المتواجدة في رسوبات نهر أموس عند منطقة مصب مياه الصرف الحمضية, وبعد التعرف على خصائص هذه العينات الطبيعية تمت مقارنتها مع عينات تجريبية مشابهة تم تحضيرها بالمخبر مع نسب مختلفة من الألمنيوم. كما تم اجراء تجارب امتصاص للزرنيخ As (III) و As (V) بالمخبر, مع الفيرهيدريت الألمينومي والغير ألمينومي بدرجة pH = 6 بهدف تقدير تأثير الألمنيوم على التقاط الزرنيخ .

تمت هذه الدراسة بانجاز تحاليل كيمائيه للمياه وبدراسة خصائص العينات الرسوبية باستخدام المجهر الالكتروني النافذ (TEM) وتقنية حيود الأشعة السينية (DRX), ومطياف امتصاص الأشعة السينية (XAS-EXAFS).

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن فلز الفيرهيدريت هو الفلز المسيطر بالرسوبات بعد تعادل مياه الصرف الحمضية للمنجم مع مياه نهر أموس, وأن الحديد قد استبدل بالألمنيوم بنسبة (25 _30%) بداخل بنية الفيرهيدريت . فيما وجدنا بالعينات التجريبية للفيرهيدريت بأن استبدال الحديد بالألمنيوم كان بنسبة أقل (14_20 %).

بالنسبة لنتائج تجارب الإمتصاص فقد أظهرت أن فعالية إلتقاط أو إصطياد الزرنيخ تعتمد بشكل كبير على وجود الألمنيوم في بنية الفيرهيدريت وعلى درجة أكسدة الزرنيخ : حيث أنه , في درجة pH=6, تناقص امتصاص As(III) بشكل كبير مع زيادة النسبة المولية ل Al/Fe , بينما زاد إمتصاص As(V) مع زيادة النسبة المولية ل Al/Fe .

نتائج تحاليل EXAFS أظهرت أن الزرنيخ As(III) , قد شكل مع مواقع الحديد معقد بيدانتات من نوعي (^2C , ^2E) على سطح كل من الفيرهيديت الألمنيومي أوالغير ألمنيومي , وأن As(V) شكل أيضا معقد بيدانتات نوع (^2C) مع مواقع الحديد, في حين لم يلاحظ تشكيل معقد للزرنيخ مع مواقع الألمنيوم الموجودة على السطح باستخدام هذه التقنية.

تعطي هذه النتائج دليل واضح على اصطياد الزرنيخ من قبل الفيرهيدريت الألمنيومي, وتسلط الضوء على أهميته في التقاط الملوثات في الأوساط الطبيعية والاصطناعية, كما أظهرت أن وجود الألمنيوم يغير بشكل كبير فعالية سطح هذه النوع من النانو فلزات الطبيعية.

كلمات مفتاحية : الزرنيخ , الفيرهيدريت , التركيب الكيميائي , البنية البلورية , الامتصاص

Remerciment

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements :

- à Guillaume Morin, mon directeur de thèse, pour son enthousiasme, ses conseils indispensables, et sa passion de la recherche qu'il a su me transmettre. Outre son excellence scientifique, je tiens à le remercie pour son comportement humain naturel avec tout le monde et plus particulièrement à mon égard dans une période dure de ma vie. Merci pour la confiance qu'il m'a accordé tout au long de ce travail.

- à Georges Ona-Nguema pour ses explications, son soutien, et ses conseils avisés qui m'ont si bien aidée, et pour ses encouragements qui m'ont toujours motiveé à continuer le travail.

Je remercie Mélanie Davranche et Jérôme Rose d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, et d'avoir émis des critiques directes et constructives sur ce travail. Je remercie Corinne Casiot et Thierry Allard d'avoir accepté le rôle d'examinateur et d'avoir posé des questions pertinentes sur ce travail.

Je voudrais également adresser mes remerciements :

- à Jean Louis Robert, pour ses nombreux conseils scientifiques pour son aide lors de la rédaction de ma thèse et la préparation de ma soutenance. Mais également pour ses bonnes plaisanteries qui m'ont toujours remonte le moral. Je n'oublierai pas les discussions passionnantes sur l'histoire ni les cours de français accélérés.

- à Etienne Balan, pour l'aide qu'il m'a apporté en spectroscopie infrarouge et pour la préparation de ma soutenance.

- à Jessica Brest, pour son implication dans mon projet et sa participation très active aux manipulations EXAFS. Ainsi que pour son grand esprit zen et apaisant. Je n'oublie pas les bons moments passés avec elle.

- à Sylvain Locati pour son aide autant technique que morale. Je n'oublie pas tous les nouveaux mots français qu'il m'a appris.

Dans un environnement plus large, ma bouse de thèse a été financée par le ministère d'éduction de syrie en collaboration avec Campus France. Dans ce cadre, je tiens à remercier mes responsables administratives en Syrie le Dr. Haytham Chahin et le Dr.

Mohamad Ghafar qui m’ont bien aidé.

L’heure est maintenant venue de remercier tous les membres de l’IMPMC qui contribuent

à la bonne ambiance régnant au sein de ce laboratoire :

- à Gabrielle, pour son dévouement, les moments de détente et les pensées plus ou moins philosophiques qui ont grandement contribuées à parfaire ma culture générale.

- à Vincent, pour les discussions enrichissantes qui ont apportées des avis pertinents sur divers sujets d’interrogations et pour sa participation aux manips EXAFS.

- à Delphine, pour tous ces moments à la fois agréable et bizarres. Je n’oublie pas tous les mots étranges qu’elle m’a appris et ses blagues qui m’ont fait toujours rire.

- à Haohao, pour sa bonne humeur et son amitié.

- à Marina, pour sa personnalité chaleurese et vivante et son amour de cuisiner qu’elle m’a transmis.

- à Sandy, pour son esprit ouvert, sa grande gentillesse et pour les discussions politiques sur le moyen orient.

Merci à tous les autres thésards pour les bons moments passés dans l IMPMC : Maya, Aymeric, Guillaume, Mathilde, Mohamed, Romain, Adrien, Florent, Clémence, Aisha, Sadaf ; merci aussi à tous ceux que j’oublie de citer.

Merci à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la mise en place et au déroulement de ce projet, Nicolas Meunguy, Imène steve, Ludovic Deblles, Emmanuel Aubry et Agnès Elmaleh.

Je dédie ce travail à mes parents, Nabil et Fatima, qui m’ont toujours soutenus et sans qui je n’aurais pu en arriver là aujourd’hui. A mes frères William et Alaa et à mes sœurs Alia et Mariam.

J’aimerais enfin remercier mes amis syriens Mirna Saker, Iman Toka et Omar Jaffer pour leur soutient morale, leur disponibilité, et leur dévouement.

Table des matières

Introduction générale **p9**

I- Rappels bibliographiques **p12**

I.1.Cristallochimie de la ferrihydrite (Fh) **p12**
I.1.1. Occurrences **p12**
I.1.2. Structure cristalline **p13**
I.1.3.Quelques impuretés chimiques fréquentes dans les ferrihydrites **p14**

I.2. Propriétés de surface de la ferrihydrite **p15**
I.2.1. La surface spécifique **p15**
I.2.2. Groupes fonctionnels et charge de surface **p16**
I.2.3. Adsorption de l'arsenic sur la ferrihydrite **p18**
I.2.4. Adsorption de l'arsenic sur les coprécipités de type oxyhydroxydes Al(III)-Fe(III) **p20**

I.3. Enjeux environnementaux liés au drainage minier acide (DMA) **p21**
I.3.1. Origine du DMA et dissolution des éléments métalliques **p21**
I.3.2. Phases minéralogiques contrôlant la solubilité de Fe et Al **p22**
I.3.3. Atténuation naturelle des teneurs d'arsenic par les oxyhydroxydes Al(III)-Fe(III) à l'aval du DMA **p23**

II- Méthodologie **p26**

II.1. Echantillons de ferrihydrites en aval du DMA de Carnoulès **p26**
II.1.1 Contexte géologique **p26**
II.1.2. Le DMA de Carnoulès **p27**
II.1.3 La confluence avec l'Amous en aval du site **p27**
II.1.4 Prélèvement et conservation des échantillons de sédiments **p28**

II.2. Echantillons de ferrihydrites synthétiques **p29**
II.2.1. Ferrihydrite pure **p29**
II.2.2. Ferrihydrite avec aluminium **p29**
II.2.3. Ferrihydrite avec silicium **p30**

II.3. Expériences d'adsorption de As(V) et As(III) **p30**
II.3.1. Adsorption de As (V) **p31**
II.3.2. Adsorption de As (III) **p31**
II.3.3. Isotherme de langmuir **p31**

II.4 Outils analytiques **p29**
II.4.1 Mesure de la surface spécifique par méthode BET **p29**
II.4.2 Microscope électronique en transmission (MET) **p31**
II.4.3 Diffraction des rayons X (DRX) **p32**
II.4.4 Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES-EXAFS) **p34**

III- Arsenic Scavenging by Aluminum-Substituted Ferrihydrites in a Circumneutral pH River Impacted by Acid Mine Drainage. (Papier published, Adra et al., 2013) **p50**

III.1. Introduction **p53**

III.2. Materials and methods **p54**
III.2.1. Field Samples **p54**
III.2.2. Synthetic Al-Free and Al-Bearing Coprecipitated Ferrihydrite Samples **p54**
III.2.3. Arsenic Sorption Experiments **p55**
III.2.4. Analytical Methods **p55**
III.2.5. EXAFS Data Collection and Analysis **p55**

III.3. Resultats **p56**
III.3.1. Mineralogy and Chemistry of the Amous River Sediments **p56**
III.3.2. Mineralogy and Chemistry of the Natural and Synthetic Aluminous Ferrihydrite Studied. **p59**
III.3.3. Fe K-Edge EXAFS Spectroscopy Analysis **p60**
III.3.4. X-ray Absorption Spectroscopy at As K-Edge **p63**

III.4. Discussion **p65**
III.4.1.Evidence for aluminum substitution in the natural ferrihydrites **p65**
III.4.2.Origin of aluminous ferrihydrite in the Amous River **p66**
III.4.3.Origin of schwertmannite in the Amous River sediments. **p67**
III.4.4.Reactivity of aluminous ferrihydrite **p68**
- Supporting Information **p71**

IV- Arsenate and Arsenite Adsorption onto Al-containing ferrihydrites **p95**

IV.1. Introduction **p98**

IV.2. Materials and methods **p100**
IV.2.1. Synthetic Al-free and Al-bearing coprecipitated ferrihydrite samples **p100**
IV.2.2. Arsenic sorption experiments **p100**
IV.2.3. EXAFS Data Collection and Analysis **p101**

IV.3. Results **p103**
IV.3.1. Local structure of the Al-bearing ferrihydrites sorbents **p103**
IV.3.2. Arsenic Adsorption Isotherms **p104**
IV.3.3. X-ray Absorption Spectroscopy at the As K-Edge **p106**

IV.4. Discussion **p109**
IV.4.1.Comparison of Adsorption Capacities of Arsenic by Al-free And Al-containing Fh **p109**
IV.4.2. Comparison with previous studies of arsenic sorption on Al-Fe copricipitates **p110**
IV.4.3. Environemental implication **p112**

V- Conclusion générale et perspectives **p119**
Références bibliographiques **p126**

Chapitre I
Introduction

Introduction générale

L'arsenic (As) est un métalloïde présent en moyenne à 1-2 mg/kg dans la croûte terrestre (O'Neill et al., 1995), mais le fond géochimique peut atteindre localement des valeurs beaucoup plus élevées (200 mg/kg dans les dépôts calcaires, phosphatés ou dans les schistes). Il est naturellement présent dans les roches et dans plus de 245 minéraux (Mandal et Suzuki., 2002) sous forme élémentaire, arséniures, sulfures, oxydes, arsénites ou arséniates. Les minéraux prédominants sont l'arsénopyrite (FeAsS), le réalgar (AsS) et l'orpiment (As_2S_3). L'arsenic peut aussi être introduit dans l'environnement par l'activité volcanique avec un rapport d'arsenic estimé entre 2 800 et 8 000 $t.an^{-1}$ (Loebenstein., 1994). Les feux de forêt et la volatilisation via des micro-organismes constituent également des sources naturelles d'émission de l'arsenic dans l'atmosphère (Molénat et al., 2000). Les principales sources anthropiques d'arsenic sont les industries minières et métallurgiques, les centrales thermiques, certains pesticides agricoles, ou dans l'élevage de volailles où l'arsenic est utilisé comme antibiotique (Leermakers et al., 2006).

L'arsenic est souvent retrouvé dans l'eau, l'air, les sols et les sédiments sous l'effet de l'altération et de l'érosion des matériaux riches en arsenic (Smedley et Kinniburgh., 2002). C'est un métalloïde toxique pour les humains et les animaux : il peut provoquer de nombreux troubles de santé au niveau dermique, respiratoire, pulmonaire, cardio-vasculaire, rénal, et neurologique, et peut causer certains types de cancers. Il possède plusieurs degrés d'oxydation : (-III), (0), (+III), (+V). Les formes méthylées sont généralement moins toxiques que les formes inorganiques (Leermakers et al., 2006). Les formes arsénite (As(III)) et arséniate (As(V)) sont les plus répandues dans l'environnement, où As(III), plus mobile et plus toxique, est susceptible de migrer plus vite vers les nappes phréatiques (Sadiq et al.,1997).

Après plusieurs décennies de recherche sur le comportement de l'arsenic dans l'environnement, certaines questions scientifiques relatives à la géochimie de l'arsenic restent encore d'actualité et concernent notamment la compréhension des mécanismes de piégeage de l'arsenic, permettant la décontamination des eaux et éventuellement leur potabilisation. Dans ce contexte, les oxydes métalliques nanométriques, parfois d'origine microbienne, constituent des substrats de choix pour l'adsorption, et dans certains cas, pour l'oxydation de l'arsenic. Ils sont à ce titre utilisés dans les procédés de traitement des eaux et ont été reconnus comme des acteurs importants dans les processus d'atténuation naturelle des pollutions dans plusieurs études sur les eaux et les sols contaminés.

Au premier rang de ces oxydes métalliques qui jouent un rôle majeur dans la géochimie de l'arsenic et qui sont au cœur des applications écotechnologiques, se situe la ferrihydrite, un oxyhydroxyde de fer(III) très commun de formule approchée $5Fe_2O_3.8H_2O$, qui présente la particularité d'être constitué de nanoparticules (2-6 nm) dont la structure à l'échelle atomique n'a été élucidée que récemment. De par leur surface spécifique très grande (200 – 600 m2/g) et leur forte réactivité chimique de surface, ces nanoparticule constituent un sorbant très efficace pour un grand nombre d'ions métalliques et métalloïdes toxiques, en particulier l'arsenic.

Si ces propriétés ont fait l'objet de nombreuses études au cours des trente dernières années, les découvertes récentes sur la structure de la ferrihydrite ont renouvelé l'intérêt pour la compréhension des propriétés de cette phase, notamment au travers de la question du mode d'insertion des impuretés et leur rôle sur les propriétés de surface.

Parmi ces impuretés, l'aluminium est connu depuis longtemps pour se substituer au fer dans les oxydes de fer naturels mais seules quelques études très récentes se sont intéressées au mode d'insertion de l'aluminium dans la ferrihydrite. En outre, très peu de données existent sur les modifications éventuelles de la réactivité de surface de la ferrihydrite en présence d'aluminium.

L'association de l'alumimium avec la ferrihydrite est fréquente dans les procédés de traitement des eaux et est également rencontrée dans les milieux naturels, en particulier lors de la neutralisation des eaux acides riches en Fe et Al dissous. C'est notamment le cas des eaux de drainage minier acides issues de l'altération de stériles ou résidus miniers riches en silicates d'alumines et pyrites.

Dans ce contexte, **l'objectif de ce travail** de thèse s'est porté sur deux questions principales : la première concerne l'identification du mode d'insertion de l'aluminium dans les ferrihydrites issues de l'hydrolyse du fer ferrique ; la seconde a concerné l'analyse du rôle de l'aluminium sur la réactivité des ferrihydrites vis-à-vis de la sorption de l'arsenic.

Ce travail a été réalisé en comparant systématiquement des échantillons naturels avec des analogues synthétiques préparés en laboratoire, et en mettant en relations les observations macroscopiques avec des informations aux échelles nanométriques et moléculaires acquises par microscopie électronique et par spectroscopie d'absorption des rayons X.

Le manuscrit est organisé en cinq parties :

- une synthèse bibliographique qui décrit le contexte scientifique des travaux réalisés au cours de ma thèse. Elle présente un rappel des connaissances actuelles sur la structure de la ferrihydrite et sur l'adsorption de l'arsenic par les oxyhydroxydes de fer et aluminium.

- Le deuxième chapitre porte sur les matériels et méthodes utilisées pendant cette thèse.

- Le troisième chapitre porte sur le piégeage de l'arsenic par des ferrihydrites alumineuses naturelles à l'aval du site minier de Carnoulès, Gard. *Un article « Arsenic Scavenging by Aluminum-Substituted Ferrihydrites in a Circumneutral pH River Impacted by Acid Mine Drainage » a été publié à Environmental Science & Technology (Adra et al, 2013).*

- Le quatrième chapitre s'intéresse à l'effet de l'aluminium sur les propriétés de sorption de la ferrihydrite. *Un article «Arsenate and Arsenite Adsorption onto Al-containing ferrihydrites» est en préparation, en preparation pour Journal of Colloid and interface Science.*

- La conclusion générale discute l'apport de ce travail à la connaissance concernant la structure locale de ferrihydrite naturelle riche en Al et son rôle dans le piégeage de l'arsenic, et ouvre de nouvelles perspectives à partir des résultats obtenus.

I- Rappels bibliographiques

I.1. Cristallochimie de la ferrihydrite (Fh)

I.1.1. Occurrences

La ferrihydrite (Fh) est un oxyhydroxyde de fer (III) nanoparticulaire (2 à 6nm), de structure désordonnée, rencontré couramment dans le milieu naturel (eaux, sols, sédiments) (Cornell et Schwertmann., 1996). Elle précipite en milieu aqueux lorsqu'il y a une oxydation rapide de Fe^{2+} (soluble) en Fe^{3+} (insoluble) ou par neutralisation rapide d'un milieu acide contenant du Fe^{3+} dissous, comme c'est le cas dans les environnement impactés par les drainages miniers acides. La Fh a été aussi observée près de l'interface oxique-anoxique de la colonne des lacs (Buffle et al., 1989), à proximité des cheminées hydrothermales sous-marines (Rancourt., 2001b) et dans les zones d'activités volcaniques (Stoffers et al., 1993). Grâce à son abondance dans la nature, sa grande surface spécifique (200 – 600 m^2/g) et sa réactivité de surface, elle joue un rôle important dans l'environnement pour la séquestration des polluants organiques et inorganiques (adsorbés ou coprécipités) comme l'arsenic (Waychunas et al., 1993; Mikutta et al., 2010), en influençant sa mobilité et sa transformation dans le milieu aqueux (Jambor et Dutrizac., 1998; Morin et Calas., 2006).

La Fh est considérée comme une phase métastable par rapport à la goethite (α-FeOOH; Gt) et l'hématite (α-Fe_2O_3; Hm) qui sont plus cristallines. Sa transformation en ces oxyhydroxydes plus stables (Navrotsky et al., 2008) est généralement associée à un relargage des éléments toxiques piégés à sa surface (Fuller et al., 1993). Toutefois, dans le milieu naturel l'incorporation d'impuretés, tels que le silicium, l'aluminium, le manganèse ou des molécules organique, durant la précipitation tend à réduire la croissance de nanoparticules de ferrihydrite et à retarder sa conversion en ces oxydes plus cristallins (Zhao et al., 1994 ; Cornell et Schwertmann., 2003; Jones et al., 2009). Ces impuretés peuvent potentiellement affecter la structure et la stabilité de la ferrihydrite, la taille de ses particules, ses propriétés d'agrégation et sa réactivité de surface. Par exemple, Certaines études ont montré un élargissement et la diminution d'intensité des bandes de diffusions observées sur le diagramme de DRX de ferrihydrite synthétiques coprécipitées avec l'aluminium (Schwertmann et al., 1979 ; Cismasu et al., 2011). Dans des environnements comme les drainages miniers acides (AMD), les sources volcaniques et les sources froides, la ferrihydrite naturelle contient 5 à 31,5 wt% de SiO_2 ; 1 à 9,6 wt% de Al_2O_3; 7,2 wt% de PO_4 (Chukhrov et al., 1973 ; Henmi et al., 1980), et 0,7 à 28,3 wt % de As(V) (Majzlan et al., 2007; Pichler et al., 1999) l'arsenic etant particulièrement

abondant dans les ferrihydrites formées dans les milieux de type drainages miniers acides (Morin et Calas., 2006).

I.1.2. Structure cristalline

Les deux principaux types de ferrihydrites connus dans la littérature (Fh2L et Fh6L) sont nommés selon le nombre de raies de diffraction observé sur leur diffractogramme de rayons X (*two-line* et *six-line*, respectivement), la Fh6L possède une structure cristalline ordonnée à plus longue distance que la Fh2L (Cornell et Schwertmann., 2003; Michel et al., 2007). Un continuum existe entre ces deux phases, il est ainsi possible d'obtenir des phases « 3-line », « 4-Line », « 5-Line » (Schwertmann et al., 1999 ; Maillot et al. 2011) (Figure I-1). La structure a été très débattue (Combes et al., 1990 ; Drits et al., 1993 ; Manceau and Drits, 1993; Michel et al., 2007a,b, 2010; Maillot et al., 2011 ; Guyodo et al., 2012). Le manque d'information, contenue dans les diffractogrammes et la largeur des pics de diffraction, empêche sa détermination par des méthodes classiques fondées sur l'indexation des raies de diffraction. Plusieurs modèles structuraux ont été proposés pour la ferrihydrite synthétique en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) (Drits et al., 1993), la spectroscopie Mössbauer (Murad and Schwertmann., 1980; Rea et al., 1994), la microscopie électronique en transmission (TEM) (Janney et al., 2000, 2001), la spectroscopie d'absorption de rayons X (XANES-EXAFS) (Zhao et al., 1994; Guyodo et al., 2006).

Plus récemment Michel et al. (2007, 2010), ont proposé un modèle qui est généralement accepté. Ce modèle décrit la Fh comme une seule phase contenant peu de lacunes et environ 20% de fer en coordinence tétraédrique, la différence entre ces deux variétés (Fh2L et Fh6L) étant liée à la taille des particules et à des relaxations locales. Leurs résultats ont été établis par une méthode d'analyse structurale appropriée aux composés très mal cristallisés, la fonction de distribution de paires (PDF) extraite de diffractogrammes de rayons X aux grands angles (WAXS-PDF; Wide angle X-ray scattering – Pair distribution Function). Dans le cas de la ferrihydrite, ils ont ajusté le modèle structural d'un composé isotype d'aluminium, l'akdalite, de formule $[Al_{10}O_{14}(OH)_2]$, afin d'obtenir la meilleure correspondance avec les données expérimentales. Ce dernier modèle de Michel et al. (2007) a été confirmé de façon indépendante dans la Fh synthétique en utilisant l'absorption des rayons X (EXAFS) au seuil K de Fe par Maillot et al. (2011).

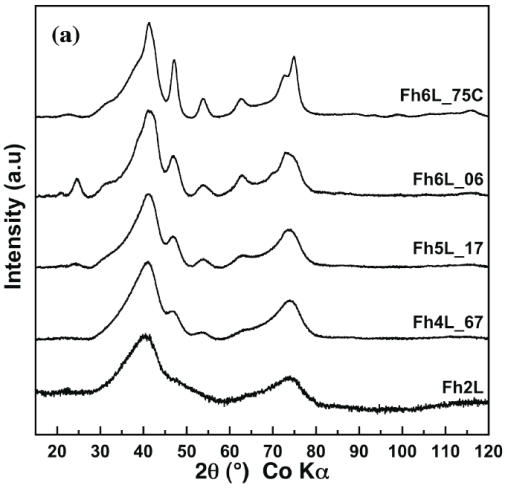


Figure I-1. *Diffractogrammes de rayons X de différents types de ferrihydrites (Maillot et al., 2011). Les deux principaux types de ferrihydrites : 2-line (Fh2L) et 6-line (Fh6L_06), et les types intermédiaires de ferrihydrites : 4-line (Fh4L_67) et 5-line (Fh5L_17).*

I.1.3. Quelques impuretés chimiques fréquentes dans la ferrihydrite

Dans le milieu naturel, la ferrhydrite (Fh) est rarement trouvée pure, où elle contient une importante quantité d'impuretés comme Al, Si, Mg et de la matière organique. L'interaction d'ions autres que Fe^{3+} avec la ferrihydrite peut être de différentes sortes : incorporation structurale, complexation de surface et/ou précipitation sur la surface à l'échelle du nanomètre. Par exemple, les cations, tel que Cr^{3+} et Sb^{5+}, peuvent incorporer la structure de la ferrihydrite par une substitution structurale (Tang et al., 2010; Mitsunobu et al., 2010). Les ligands comme l'arséniate ou les silicates sont principalement associés à la surface des particules de la ferrihydrite, ce qui affecte de manière significative la polymérisation des polyèdres ferriques (Doelsch et al., 2003; Pokrovski et al., 2003; Cismasu et al., 2011).

L'aluminium est l'un des substituants les plus courants dans les oxydes de fer naturels (Cornell et Schwertmann., 2003). Une importante quantité de Al peut être incorporée dans la structure des oxyhydroxydes de fer(III) naturels et synthétiques tels que la goethite (Gt : α-FeOOH) (~33 mol% Al), l'hématite (Hm : α-Fe_2O_3) (~18 mol% Al), la maghémite (Mh : γ-Fe_2O3) (~10 mol% Al), la lépidocrocite (Lp : γ-FeOOH) (~10mol% Al) (Cornell et Schwertmann., 2003) et la ferrihydrite synthétique (20 à 30 mol% Al) (Cismasu et al., 2012).

L'augmentation de la teneur en Al associé à la ferrihydrite, entraîne une diminution de la taille des particules et une augmentation du désordre structural (Schwertmann et al., 1979, 2000; Cismasu et al., 2011), affecte les propriétés magnétiques (Murad et Schwertmann.,1986), augmente sa stabilité par rapport à la transformation en phases plus stable (Gt, Hm) (Chadwick

et al., 1986; Schwertmann et al., 2000; Masue-Slowey et al., 2011), et modifie la réactivité de surface (Anderson et Benjamin.,1990; Masue et al., 2007).

Burgos et al. (2011), ont montré que la ferrihydrite est le minéral principal obtenu lors de la neutralisation des eaux du DMA de Pennsylvania (pH 4.4-8.4), avec une petite quantité de schwertmannite et de goethite. La formation de $Al(OH)_3$ amorphe et/ou la coprécipitation avec la ferrihydrite ou la schwertmannite est proposée par les auteurs. En utilisant le MEB-EDX, cette étude n'a pas pu conclure si une partie de Al est incorporé à la structure de la ferrihydrite ou de la schwertmannite.

Une étude plus récente (Cismasu et al., 2012), en utilisant le TEM, le STXM (Scanning Transmission X-Ray Microscopy), le WAXS-PDF et la spectrométrie XANES au seuil K de Al, a confirmé la substitution de Fe^{3+} par Al^{3+} dans la structure de la ferrihydrite synthétique. Cette étude rapporte que 20 à 30 mol% Al pourraient être incorporés dans la ferrihydrite en occupant principalement les sites octaédriques. Des phases riches en Al (e.g gibbsite) mélangée avec la ferrihydrite alumineuse se forment simultanément pendant la coprécipitation quand la concentration en Al est élevée.

Cependant, jusqu'au début de ce travail de thèse, aucune évidence directe de la substitution de Al dans des ferrihydrites naturelles n'a été rapportée. Au cours de cette étude nous avons étudié en détail la structure de ferrhydrites naturelle et synthétiques riches en Al afin de comprendre le mode d'association et d'incorporation de l'aluminium et d'évaluer son influence sur la réactivité de surface des ferrihydrite riches en Al.

I.2. Propriétés de surface de la ferrihydrite

I.2.1. La surface spécifique

La surface spécifique est la surface par unité de masse de matériau ($m^2.g^{-1}$), elle est en général proportionnelle à la taille des particules, dans le cas ou la porosité est essentiellement intergranulaire. La surface spécifique de la ferrihydrite peut influencer sa réactivité, l'interaction avec des adsorbants, sa transformation en Gt et /ou Hm, et sa stabilité thermodynamique (Cornell et Schwertmann., 1996 ; 2003).

Plusieurs facteurs peuvent influer sur la surface spécifique de la ferrihydrite : comme la température, la source du fer, la présence d'ions en impuretés, et le temps de vieillissement. Le résultat de la mesure de la surface spécifique dépend aussi beaucoup de la méthode utilisée. La

méthode BET (adsorption de N_2 ou Ar ou H_2O) (Brunauer, Emmett and Teller., 1938) donne en général des surfaces spécifiques de 176 à 340 m^2/g pour la Fh2L (Eggleton and Fitzpatrick., 1988; Weidler., 1995). La méthode EGME (éthylène glycol monoéthyle éther) donne des grandes valeurs : 221, 390, 560 m^2/g pour la Fh2L (Carlson and Schwertmann., 1981; Eggleton and Fitzpatrick., 1988).

Du fait de l'agrégation des particules dans la poudre analysée, ces valeurs sous-estiment généralement la surface spécifique par rapport à la surface en contact avec la solution dans une suspension aqueuse très dispersée (suspension colloidale). Ainsi, des valeurs très supérieures sont obtenues par titration des sites de surface, ou par adsorption de cations dissous (jusqu'à 600 m^2/g) (Dzombak et Morel., 1990). Les tailles des particules de ferrihydrite déterminée par TEM sont en général de 1 à 3 nm pour Fh2L et de 5 à 6 nm pour Fh6L (Janney et al., 2000). (Voir chapitre Méthodes pour l'analyse de BET).

I.2.2. Groupes fonctionnels et charge de surface

Lorsque la surface d'un oxyhydroxyde de fer est exposée à un environnement aqueux, elle est couverte de groupements hydroxyles (Stumm., 1992a). Les ions Fe^{3+} se trouvant en surface se lient à des molécules d'eau qui se dissocient en groupes OH amphotères. La charge de surface de l'oxyhydroxyde de fer résulte en grande partie des échanges de protons entre la surface et l'eau, qui dépendent du pH. Quand le pH diminue, les groupes OH de la surface (e.g., $\equiv Fe^{III}{}_2OH^0$) ont tendance à gagner un proton H^+ et à acquérir une charge positive (e.g., $\equiv Fe^{III}{}_2OH_2{}^+$), tandis que lorsque le pH augmente, les groupes OH tendent à perdre leur proton H^+ et à acquérir une charge négative (e.g. $\equiv Fe^{III}{}_2O^-$).
On peut représenter les échanges de protons entre la surface des oxyhydroxydes de fer et l'eau par des réactions du type :

$$\equiv Fe^{III}{}_2OH_2{}^+ \Leftrightarrow \equiv Fe\text{-}OH + H^+ \qquad K^*_{a1} = \{\equiv Fe^{III}{}_2OH^0\}\,[H^+] / \{\equiv Fe^{III}{}_2OH_2{}^+\}$$

$$\equiv Fe^{III}{}_2OH^0 \Leftrightarrow \equiv Fe\text{-}O^- + H^+ \qquad K^*_{a2} = \{\equiv Fe^{III}{}_2O^-\}\,[H^+] / \{\equiv Fe^{III}{}_2OH^0\}$$

Où $\equiv Fe^{III}{}_2OH_2{}^+$, $\equiv Fe^{III}{}_2OH^0$ et $\equiv Fe^{III}{}_2O^-$ désignent des sites à la surface chargés positivement, neutres et chargés négativement respectivement. On peut dire que $\equiv Fe^{III}{}_2OH_2{}^+$ se comporte comme un acide de Lewis avec K^*_{a1} et $K^*_{a2,}$ les constantes d'acidité apparentes de ces sites de surface : $K^* = K_{int}K_{ele}$, où K_{int} est la constante d'équilibre intrinsèque représentant l'affinité chimique du proton pour l'oxygène du site considéré et K_{ele} est une correction représentant

l'attraction ou la répulsion électrostatique du proton par la surface, dont la charge dépend du pH et de la force ionique. Le traitement formel de ce terme est détaillé par exemple dans (Stumm et Morgan., 1996).

Les réactions sont écrites ici pour un oxygène de surface lié à deux ions Fe^{3+} en coordinance octaédrique. Les charges et les constantes d'acidité seront différentes pour les oxygènes liés à un seul Fe^{3+} ou à trois Fe^{3+}. La densité globale de ces trois différents types d'oxygènes de surface varie en fonction de la structure cristalline, ainsi que du degré de développement des différentes faces cristallines (Cornell et Schwertmann., 1996). Dzombak et Morel., (1990), ont proposé une valeur de densité moyenne de groupements $\equiv Fe_xOH$ sur la surface de la ferrihydrite, de 16,8 sites/nm^2.

Par suite, le point de charge nulle (PCN) correspond au pH pour lequel la charge électrique de surface devient nulle (Bolt et van Riemsdijk., 1982), c'est à dire lorsque la concentration des sites positifs égale à celle des sites négatifs. Dans le domaine de pH inférieur au point de charge nulle, la charge de surface des oxyhydroxydes de fer est globalement positive, la capacité d'échange anionique augmente (physisorption des anions). Dans le domaine de pH supérieur au point de charge nulle, la charge de surface des oxyhydroxydes de fer est globalement négative, la capacité d'échange cationique augmente (physisorption des cations). Certains cations métalliques – ou des oxyanions - en solution peuvent également s'échanger avec les protons – ou les hydroxyles - sur les sites de surface, donnant ainsi lieu aux réactions de chimisorption. La compétition des cations avec les protons - ou les ions hydroxyles - induit une dépendance en pH de la chimisorption qui va dans le même sens que pour la physisorption. La distance à la surface des ions chimisorbés est plus courte que celle des ions physisorbés, c'est pourquoi on parle de complexes de sphère interne et externe, respectivement. Lorsque les processus de d'adsorption sont en jeu, la charge globale de la surface des oxydes de fer intègre la charge des ions adsorbé et doit alors s'écrire :

$$\sigma_{tot} = \sigma_{H}^{+} + \sigma_{IS} + \sigma_{OS}$$

Où: σ_{H}^{+} est la charge liée au bilan de protons et d'hydroxyles complexés sur la surface, σ_{IS} et σ_{OS} sont les charges portées par les complexes de sphère interne et externe, respectivement. Par exemple, l'adsorption de l'ion arséniate sur la ferrihydrite décale le PCN de 8.5 à 6.1 (Jain et al., 1999).

En outre, la présence d'impuretés dans le minéral influe sur la charge de surface des oxyhydroxydes de fer. Par exemple, la co-précipitation de ferrihydrite avec des impuretés comme Al décale le PCN vers une valeur plus positive. Les valeurs de PCN de la ferrihydrite et de la ferrihydrite alumineuse avec Fe:Al = 1:1, sont de l'ordre de 7,2 à 8,5 et 8,7 à 9,1; respectivement (Masue et al., 2007 ; Anderson et al., 1990).

I.2.3. Adsorption de l'arsenic sur la ferrihydrite

L'adsorption de l'arsenic par les oxyhydroxydes de fer a été largement étudiée en raison de leur présence abondante dans les système naturels et de leur capacité élevée d'adsorption des métaux lourds et des métalloïdes comme l'arsenic (Fuller et al., 1993; Dixit et al., 2003; Manninig et al.,1998). Les deux espèces d'arsenic arséniate et arsénite présentent une forte affinité pour les minéraux oxyhydroxydes de fer et d'aluminium sur lesquels il peut être retenu par adsorption (Pierce et Moore., 1982; Dzombak et Morel., 1990; Raven et al., 1998; Waychunas et al., 1993; Masue et al., 2007) et/ou coprécipitation (Morin et al., 2003; Morin et Calas., 2006). Parmi ces oxyhydroxydes, la ferrihydrite présente une capacité importante de piégeage de l'arsenic grâce à sa grande surface spécifique.

L'utilisation de la spectrométrie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) et d'autres techniques basées sur le rayonnement synchrotron telles que la diffraction de surface (Catalano et al ., 2007a), ainsi que la spectroscopie infra-rouge (pour les ions arséniates) (Goldberge et al., 2001 ; Sun et Doner, 1996) a permi au travers de nombreuses études menées depuis plus de 20 ans sur les oxyhydroxydes de fer, de proposer quelques modes de sorption des arséniates et des arsénites à la surface de la ferrihydrite :

Dans le cas des arséniates, il semble que ces oxyanions forment deux types principaux de complexes: i) des complexes de type sphère externe peu sensibles à la force ionique car liés par des liaisons hydrogène (Catalano et al., 2008; Blanchard et al., 2012); ii) des complexes de type sphère interne essentiellement bidendate binucléaires (Waychunas et al., 1993 ; O'Reilly et al., 2001; Morin et al., 2002) (Fig. I-2d) favorisés pour un taux de couverture de surface élevé. Les complexes de type liaison hydrogène et des complexes de type sphère interne monodentates mononucléaire seraient plus favorables à faible taux de couverture en arséniate (Wilkie et Hering., 1996; Hiemstra et Van Riemsdijk., 1999) (Fig. I-2f). La formation des complexes chimisorbés d'arséniate implique un échange avec les groupements hydroxyles de surface selon, par exemple pour un complexe bidentate binucléaire, une réaction du type :

$$[\equiv FeOH_2^+]_2 + H_2AsO_4^- \leftrightarrow [\equiv Fe]_2H_2AsO_4^{2+} + 2\ H_2O$$

Dans le cas des arsénites, les données spectroscopiques montrent essentiellement des complexes de sphère interne de type bidentates à la surface des oxyhydroxydes de fer, notamment la ferrihydrite, avec des complexes mono- (Fig. I-2b) et binucléaires (Fig.I-2a) (Manning et al.,1998; Ona-Nguema et al., 2005; Charlet et al; 2011).

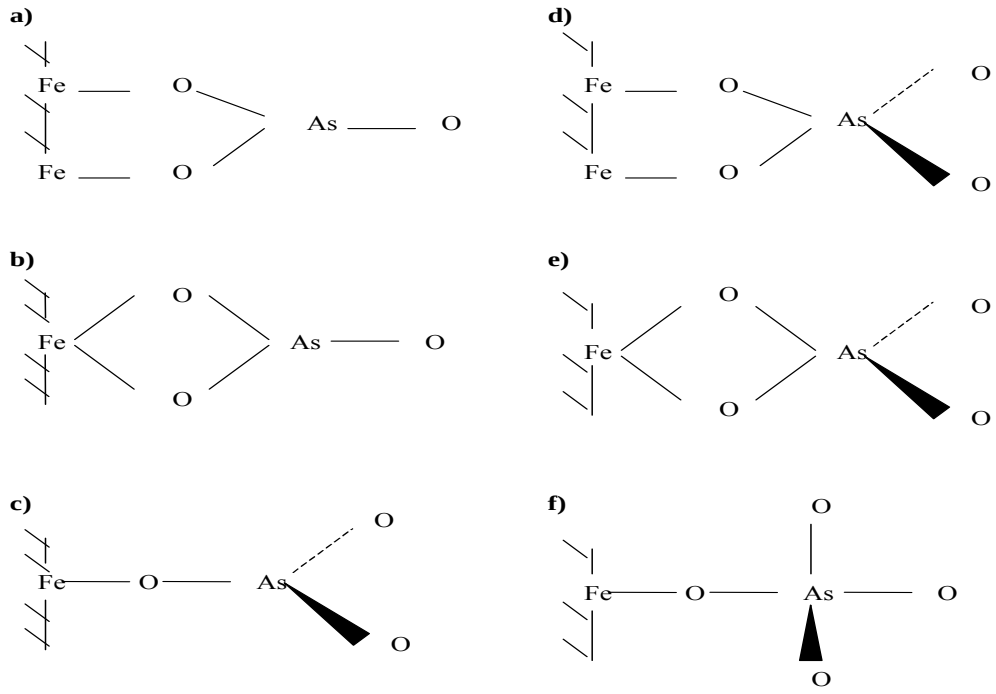


Figure I-2. *Configuration moléculaire des complexes de sphère interne d'As(III) et d'As(V)* ***a)*** *complexe bidentate binucléaire de As(III),* ***b)*** *complexe bidentate mononucléaire de As(III),* ***c)*** *complexe monodentate mononucléaire de As(III),* ***d)*** *complexe bidentate binucléaire de As(V),* ***e)*** *complexe bidentate mononucléaire de As(V),* ***f)*** *complexe monodentate mononucléaire de As(V) (adapté d'après Arai et al., 2001).*

Le pH du milieu joue un rôle important vis-à-vis de l'adsorption de l'arsenic car il contrôle la distribution des espèces arséniées d'une part et il détermine la charge de surface des minéraux adsorbants d'autre part. Pierce et Moore. (1982) ont montré que le maximum d'adsorption est à pH 4 pour l'arséniate et à pH 7 pour les arsénites sur un oxyhydroxyde de fer amorphe. En général, dans la gamme de pH des eaux naturelles (4 < pH < 8), l'adsorption des arsénites croît lors de l'augmentation du pH alors que l'adsorption des arséniates est maximum à pH acide (Pierce and Moore., 1982; Raven et al., 1998; Dixit et Hering., 2003).

Raven et al., (1998) ont montré que l'adsorption maximale de l'arséniate et l'arsénite sur la ferrihydrite correspond à 0,25 et 0,60 mol As/mol Fe à pH 4,6, respectivement, et à 0,16 et 0,58 mol As/mol Fe à pH 9,2, respectivement. Ces auteurs ont aussi montré que la spéciation de

l'arsenic affecte la vitesse d'adsorption: l'arsénite s'adsorbe plus rapidement que l'arséniate pour des fortes concentrations en arsenic à pH élevé, alors que pour des faibles concentrations en arsenic, l'adsorption d'arséniate est plus rapide.

I.2.4. Adsorption de l'arsenic sur les coprécipités de type oxyhydroxydes Al(III)-Fe(III)

Plusieurs études ont été réalisées pour décrire l'adsorption de l'arsenic sur les coprécipités de fer ferrique et d'aluminium (Robins et al., 2005; Masue el al., 2007; Jain et al., 2009). Toutefois, la littérature révèle des incohérences sur l'efficacité d'adsorption de l'arsenic sur les précipités Fe-Al par rapport à la ferrihydrite pure.

Par exemple, Masue et al., (2007) ont montré que l'adsorption de l'arsénite et l'arséniate sur l'oxyhydroxyde Fe-Al est généralement moins efficace que sur la ferrihydrite pure. La diminution de la quantité d'arsenic adsorbée a été attribuée à la diminution du nombre de sites d'adsorption de surface, et à la formation de gibbsite et de bayerite où l'arsénite a une faible affinité pour ces surfaces (Masue et al., 2007; Goldberg et al., 2001; Weerasooriy et al., 2003). L'arsénite forme des complexes de types sphère externe (SE) et sphère interne (SI) sur la surface d'un hydroxyde de Al cristallin (gibbsite) à un pH > 5,5 (Arai et al., 2001), et de complexe de SE sur la surface d'un hydroxyde d'aluminium amorphe et de complexes de SE et SI sur la surface d'un hydroxde de fer amorphe (Goldberge et al, 2001). En revanche, le mode prédominant de fixation de l'arséniate est sous forme de complexes de sphère interne sur la surface d'hydroxyde d'aluminium amorphe et hydroxyde de fer amorphe (Goldberg et al., 2001), et de gibbsite (Arai et al., 2001).

En revanche, la co-précipitation simultanée de Fe(III) et Al(III), dans un rapport molaire Al:Fe = 1, avec l'arséniate a conduit à améliorer l'élimination de l'arsenic en solution par rapport à l'oxhydroxyde de fer (HFO) seul ou à un oxhydroxydes d'aluminium (HAO) seul à pH 7 (Robins et al., 2005).

Jain et al. (2009) ont montré que l'élimination de As (V) à pH 6,5 avec les sels de d'aluminium ($AlCl_3$) est plus efficace que celle obtenue avec les sels de fer ($FeCl_3$) et avec les sels de Fe et Al ($FeCl_3$-$AlCl_3$) (Fe:Al = 1:1), le rendement d'élimination suit l'ordre $AlCl_3$ > $FeCl_3$-$AlCl_3$ > $FeCl_3$. Ces résultats contradictoires dans la littérature peuvent être dus à des conditions expérimentales différentes telles que le type d'élimination (adsorption ou coprécipitation), le temps d'agitation, le rapport molaire As/ Fe + Al, le degré de transformation de l'adsorbant, la différence de surface spécifique mesurée et l'ajustement du pH.

Comme nous l'avons dit plus haut, l'incorporation d'aluminium dans la structure des différents oxyhydroxydes de fer (e,g. Hématite (α–Fe_2O_3), Goethite (α-FeOOH), a déjà été montrée par (Schwertmann et al., 1979; Schwertmann and Carlson., 1994). Récemment, Cismasu et al. (2012) ont montré que l'aluminium peut remplacer le fer dans la structure de la ferrihydrite synthétique dans une proportion de 20 à 30 mol% de Al. Malgré de nombreuses études sur la ferrihydrite, les informations détaillées sur la structure atomique de la ferrihydrite naturelle, et notamment sur le statut de l'aluminium dans ces ferrihydrites, manquent. La connaissance de ses informations structurales paraît essentielle pour évaluer sa stabilité et sa réactivité de surface, notamment vis-à-vis du piégeage les polluants comme l'arsenic dans l'environnement et en vue d'applications potentielles dans les traitements des eaux. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à des ferrihydrites riches en aluminium naturellement impliquées dans le piégeage de l'arsenic, en aval d'un drainage minier acide.

I.3. Enjeux environnementaux liés au drainage minier acide (DMA)

I.3.1. Origine du DMA et dissolution des éléments métalliques

Les résidus miniers sulfurés représentent des sources de pollution importantes qui peuvent être exportées lors du lessivage des minéraux sulfurés (e.g pyrite, arsénopyrite) par les eaux de pluie (Bril et Floc'h., 2002). Ce processus est à l'origine d'eaux acides chargées en métaux et métalloides, communément appelées drainage minier acide (DMA), en particulier au travers de l'oxydation de la pyrite, qui est décrite par les équations suivantes (Nordstrom., 1982):

$$FeS_{2(s)} + 7/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (1)$$

Puis le fer ferreux est oxydé en fer ferrique selon la réaction :

$$Fe^{2+} + 1/4O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 1/2H_2O \quad (pH < 3) \quad (2)$$

$$Fe^{2+} + 1/2O_2 + 5/2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\,(s) + 2H^+ \quad (pH > 3) \quad (3)$$

Enfin, Fe (III) catalyse l'oxydation de la pyrite à son tour par la réaction:

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (4)$$

Les réactions (1) et (2) sont généralement catalysées par les bactéries ferroxydantes, tels que *Acidithiobacillus Ferrooxidans, Thiobacillus Leptospirilum ou Ferrimicrobium ssp*, qui augmentent la vitesse d'oxydation par rapport à l'oxydation abiotique (Nordstrom et al., 1985 &

1999). Plusieurs études ont montré que le fer ferreux dissous dans les effluents des mines est oxydé à des taux compris entre 10^{-5} et 10^{-9} mol $L^{-1}s^{-1}$ (Nordstrom et al., 1985 & 1999). Ces taux dépendent de facteurs tels que la température de l'eau, la teneur en oxygène dissous, et la densité des populations bactériennes. Les réactions (1) et (4) génèrent donc des eaux fortement acidifiés contenant de grandes quantités de Fe(II) et SO_4^{2-} et chargée en éléments métalliques et métalloides tel que As, Cu, Zn, Pb, provenant de la dissolution des minéraux sulfurés comme la sphalérite, la galène et l'arsénopyrite. Ces eaux acides génèrent une érosion chimique de la gangue du minerai, de l'encaissant et des sols à l'aval du drainage, libérant des éléments majeurs, tel que Al, Mg, Ca et Si, à partir des aluminosilicates et carbonates. La dissolution des aluminosilicates, tels que le feldspath potassique [$KAlSi_3O_8$], la muscovite [$KAl_2(AlSi_3O_{10}(OH)_2$] et la kaolinite [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$], soumis aux attaques des protons, libère de grandes quantités d'aluminium dissous selon la réaction, en milieu acide :

$$KAlSi_3O_8 + 4H^+ + 4\,H_2O \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3\,Si(OH)_4 + K^+_{(aq)}$$ (Bigham et Nordstrom., 2000)

I.3.2. Phases minérales contrôlant la solubilité de Fe et Al

En général, le fer et l'aluminium sont les éléments métalliques les plus abondants dans le DAM (Bigham et Nordstrom., 2000 ; Sánchez-España et al., 2005). Le comportement du fer et de l'aluminium dans le DMA a été étudié dans la dernière décennie et les minéraux qui contrôlent leur solubilité ont été identifiés (Bigham et al., 1990, 1994, 1996 ; Morin et al., 2003; Burgos et al., 2011; Nordstrom., 2000, 2003). Ainsi, le fer ferrique est principalement dissous dans des conditions très acides (pH < 2), et au-dessus de ce pH, Fe(III) est hydrolysé et précipité sous différentes formes minérales, telles que la jarosite ($KFe_3^{III}(SO_4)_2(OH)_6$) (pH<2), la schwertmannite ($Fe_8^{III}O_8(SO_4)(OH)_6$) (pH 2,5-4), et la ferrihydrite ($Fe_5^{III}HO_8.4H_2O$) (pH > 5) (Figure I-3).

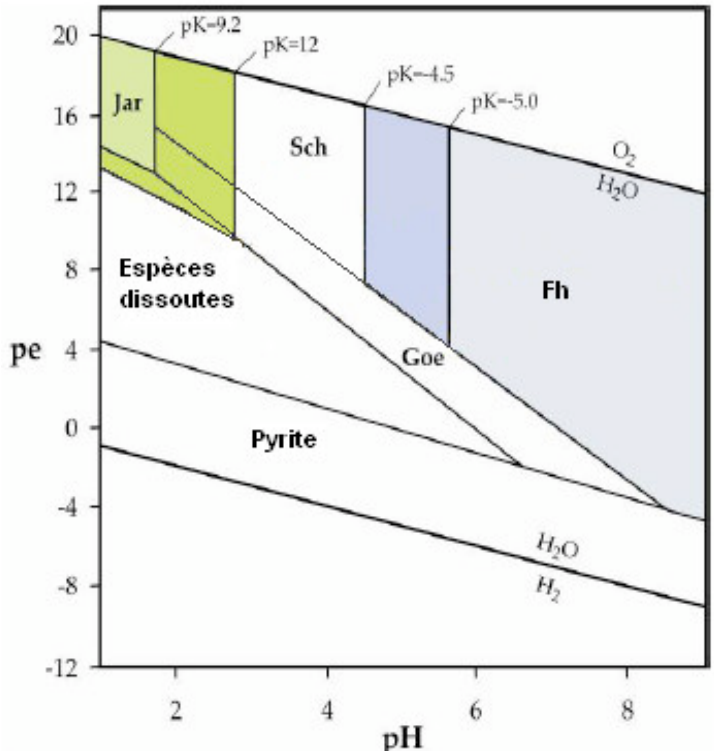


Figure I-3. *Domaine de stabilité des oxydes de fer dans le système Fe-S-K-OH (d'après Bigham, 1996, repris par Sarmiento, 2007). Abréviations : Jar=jarosite, Sch=schwertmannite, Fh=ferrihydrite, Goe=goethite. Les couleurs plus foncées représentent l'extension des domaines de stabilité de la ferrihydrite et de la K-jarosite pour des valeurs plus faibles de produits de solubilité.*

L'aluminium est généralement dissous à pH < 4,5, et au-dessus de ce pH, il précipite comme plusieurs oxyhydroxysulfates tels que l'hydrobasaluminite ($Al_4(SO_4)(OH)_{10}.12\text{-}36H_2O$), et la basaluminite ($Al_4(SO_4)(OH)_{10}.5H_2O$), et/ou d'hydroxydes tels que la gibbsite ($Al(OH)_3$) (Bigham et Nordstrom., 2000 ; Sánchez-España et al., 2006). L'aluminium peut également co-précipiter avec le fer lors de la formation de la ferrihydrite. Bien que fréquent ce processus qui donne lieu à la formation d'oxyhydroxydes Fe-Al est encore peu documenté (Burgos et al ., 2011) et pourrait avoir une importance considérable pour la modélisation de la sorption des éléments métalliques et métalloïdes dans ces environnements impactés.

I.3.3. Atténuation naturelle des teneurs en arsenic par les oxyhydroxydes Al(III)-Fe(III) à l'aval du DMA

Le DMA constituent un danger potentiel pour les écosystèmes situés en aval et la qualité des ressources en eau, en particuliers lorsqu'ils contiennent des éléments toxiques tels que l'arsenic. En dehors de l'arsine gazeuse qui est très toxique (AsH_3), la toxicité des composés de l'arsenic inorganique est généralement supérieure à celle des formes organiques de l'arsenic tels que arsénobétaïne ou arsénocholine (Tretner, 2003). L'Organisation Mondiale de la Santé

(OMS) a recommandé que l'eau potable ne contienne pas plus que 5 µg /L d'arsenic.

Parmi les apports d'arsenic à l'environnement, l'extraction minière et son héritage représente une source majeure. Dans certains sites d'exploitation de minerais métalliques, tels que Cu, Pb, Zn, Ag et Au, l'arsenic est présent en fortes proportions : 20 à 30 g/kg dans les minerais de cuivre, jusqu'à 110 g/kg dans certains minerais d'or (Lombi et al., 2000b). Dans ces systèmes, l'arsenic est libéré en phase dissoute sous forme inorganique As(III) par l'oxydation de l'arsénopyrite (FeAsS) dans laquelle l'arsenic est initialement sous forme As(0). L'oxydation de As(III) par l'oxygène dissous est lente à pH acide et est donc généralement catalysée par des microorganismes (Morin et Calas 2006). La spéciation des différentes formes dépend des conditions de pH et de redox du milieu (Hering et al., 1996 ; Masscheleyn et al., 1991). Le diagramme pH-Eh (Figure I-4) donne un aperçu des espèces arséniées dans la phase aqueuse. Dans les conditions rencontrées dans le milieu naturel pH 5 à 8, les formes majoritaires de As (V) sont anioniques : $H_2AsO_4^-$ et $HAsO_4^{2-}$, tandis que la forme prédominante de As(III) est non chargée (neutre): H_3AsO_3. Cette charge neutre fait que l'espèce arsénite est plus mobile, plus toxique et moins adsorbable que l'arséniate à pH acide (Masscheleyn et al., 1991).

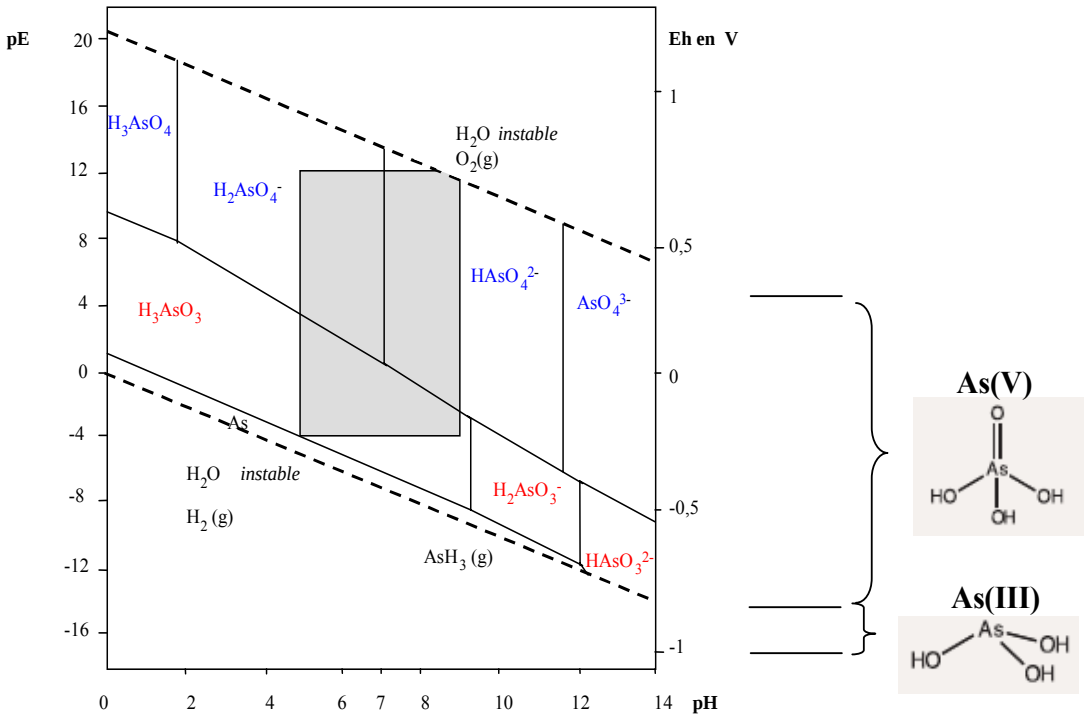


Figure I-4. *Diagramme d'équilibre (potentiel, pH) des espèces aqueuses de l'arsenic, d'après Lombi et al., (1999). Partie grisée indique dans les conditions naturelles. Structures moléculaires de l'acide arsenique ($H_3As^{5+}O_4$) et de l'acide arsénieux ($H_3As^{3+}O_3$), reproduit d'après O'Day (2006).*

La première étape de l'évolution géochimique des DMA est habituellement contrôlée par l'oxydation microbienne de Fe(II) en Fe(III) à pH acide qui entraîne la précipitation des hydroxysulfates de fer décrits en § I.3.2. Ces derniers piègent efficacement les anions arséniates par sorption ou coprécipitation à pH acide, tandis que l'on ne pourra observer le piégeage de As(III) dans la phase solide que dans des systèmes à très forte concentration en As(III) dissous. L'augmentation progressive du pH, par mélange avec les eaux claires, ou par apport de bases, permet ensuite une oxydation rapide de Fe^{2+} en Fe^{3+} et la précipitation de Fe^{3+} et Al^{3+}, accompagnée de la sorption des différents éléments toxiques (As, Pb, Cr, Cu, Zn, Mn, Cd) à la surface des précipités d'oxyhydroxydes métalliques (Dzombak et Morel., 1990; Nordstrom et Alpers., 1999a).

Le résultat global de ces processus constitue un mécanisme d'atténuation naturelle de la pollution, cela a, par exemple, été montré dans le réseau hydrographique impacté par le DMA de Carnoulès, Gard, France (Casiot et al., 2003a, 2005; Morin et al., 2003). La neutralisation du pH des eaux minières provoque une redistribution complexe des éléments entre les phases dissoutes et particulaires au cours de laquelle l'aluminium dissous est rapidement précipité dans les sédiments (jusqu'à 10% Al_2O_3 en poids). Au cours de ce travail de thèse, nous avons essayé de comprendre si une fraction de Al^{3+} est incorporé dans la structure des oxyhydroxydes de fer formés lors de la neutralisation du pH des eaux minières en particulier la ferrihydrite et si cela peut modifier les propriétés de sorption de ces phase solides vis-à-vis de l'arsenic.

Chapitre II
Méthodologie

II. Matériels et Méthodes

II.1. Echantillons de ferrihydrites en aval du DMA de Carnoulès

II.1.1 Contexte géologique

L'ancienne mine de galène argentifère de Carnoulès est située au sud du Massif Central dans la commune de Saint Sébastien d'Aigrefeuille (Gard, France). Ce site appartient au bassin versant hydrologique d'Anduze (Figure II-1) qui est marqué par ses trois affluents : le Gardon de Saint Jean, le Gardon de Mialet et l'Amous. Le régime hydrographique est fortement influencé par le relief à fortes pentes qui favorise l'inondation des vallées et l'expansion de la pollution minière pendant les épisodes pluvieux. Au plan géologique, trois domaines majeurs se dégagent (Alkaaby., 1986). Le socle hercynien, la couverture mésozoïque de la bordure cévenole contrôlée par des paléo-reliefs du socle et le bassin du crétacé avec principalement des roches dolomitiques (Viallette et Sabourdy., 1977 ; Leenhart., 1972). La région est contrôlée par des structures faillées tardi-hercyniennes (Seguret et Proust., 1965). Elles ont favorisé une forte minéralisation en zinc, plomb, et fer et peut contenir jusqu'à 4% d'arsenic, observé dans une tranche lithologique conglomératique (Alkaaby., 1986).

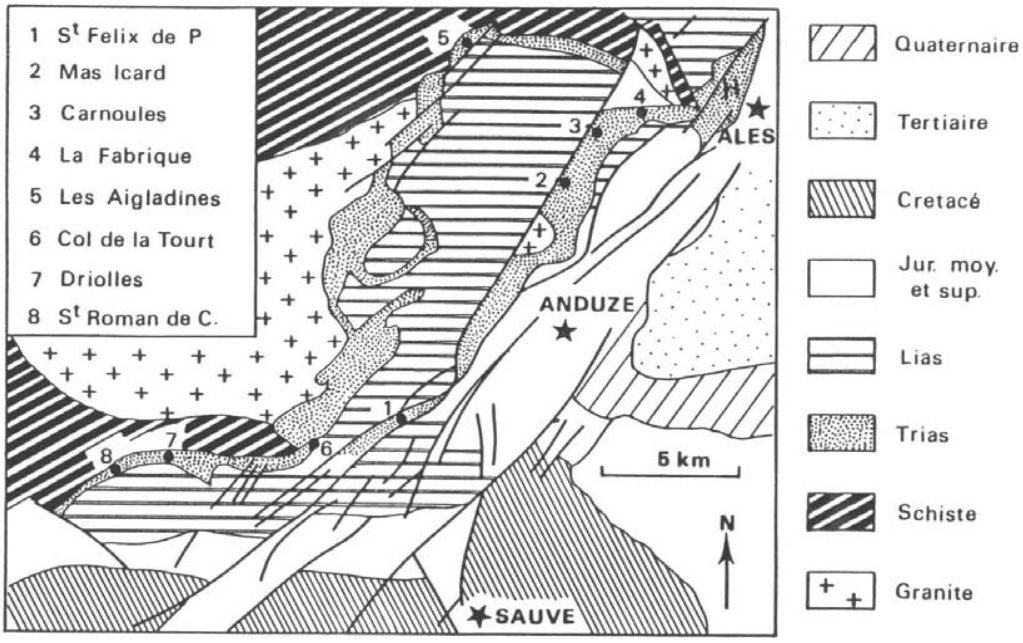


Figure II-1. *Schéma géologique de la région (Alkaaby, 1986).*

II.1.2. Le DMA de Carnoulès

La mine de Carnoulès a été exploitée depuis les années 1830 jusqu'à 1962. Elle a laissé 1 km^2 de carrières et 0,5-1,5 million de tonnes des stériles qui sont stockés derrière un barrage d'une hauteur de 35 mètres. Ces stériles ont été recouverts d'une couche d'argile de 30 cm d'épaisseur environ. Ils sont stériles et essentiellement constitués de quartz, feldspaths potassiques et micas, contiennent environ 10% de pyrite arséniée (2-4% pds de As) qui s'oxyde au contact de l'air et aux eaux météoriques et libère de l'arsenic dans le réseau hydrographique aval.

Au pied de la digue de rétention du stock de stériles, après le lessivage par l'eau de pluie, le ruisseau minier du Reigous aux eaux acides se forme ($2 < pH < 4$), riches en fer ([Fe] = 0,5 - 1 g/L), sulfates ([SO_4]= 5,80 - 14,3 g/L) et arsenic ([As] = 100 - 350 mg/L). Le fer et l'arsenic dissous précipitent massivement sous forme de concrétions microbiennes constitués d'oxyhydroxydes de Fe-As (e.g tooeleite; $Fe_5(AsO_3)_3(OH)_4.4H_2O$) dans les cents premiers mètres en aval des stériles où sa formation semble liée à l'activité de bactéries *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Morin et al., 2003). Leblanc et al. (1996) ont mis en évidence l'importance du rôle des bactéries dans l'immobilisation de l'arsenic dans les premiers mètres du Reigous et Bruneel et al. (2005) ont inventorié les bactéries présentes dans le Reigous. Quelques mètres avant la confluence du Reigous avec la rivière Amous (Figure II-2), une nouvelle phase précipite dans les sédiments du Reigous, la schwertmannite $Fe_8O_8(OH)_6SO_4$ (Egal et al., 2010 ; Casiot et al., 2005 ; Maillot et al., 2011) qui est un minéral répandu en contexte de drainage minier acide, dont le pH est compris entre 3 et 4 (Bigham et al., 1992) et connu pour sa grande capacité à piéger l'arsenic de sorte que l'eau du Reigous ne contient plus que 4 $mg.L^{-1}$ d'arsenic dissous (Casiot et al., 2005).

II.1.3 La confluence avec l'Amous en aval du site

En aval de la confluence Reigous-Amous, 1300 m en l'aval de la source, les eaux acides du ruisseau Reigous sont diluées et le pH augmente entre 6 et 8,2 selon les conditions hydrologique et distance à la confluence provoquant la précipitation des grandes quantités de Fe et Al (> 30% Fe_2O_3 en poids et > 10% Al_2O_3 en poids) sous forme d' (oxyhydr)oxydes mal cristallisés de type ferrihydrite. La concentration d'arsenic dissous après la confluence diminue jusqu'à 1,5 mg/L par rapport au ruisseau Reigous (Thèse Lebrun., 2005 ; Casiot et al. 2005). Cette atténuation naturelle peut être attribuée à la dilution par les eaux de l'Amous,

d’une part, et à l’adsorption par les minéraux d’(oxy)hydroxyde de fer et aluminium, d’autre part (Lebrun 2005 ; Casiot et al. 2005). Une question encore non résolue concerne la nature exacte et la structure de ces minéraux formés en aval de la confluence Reigous-Amous ainsi que la spéciation de l’arsenic dans les sédiments.

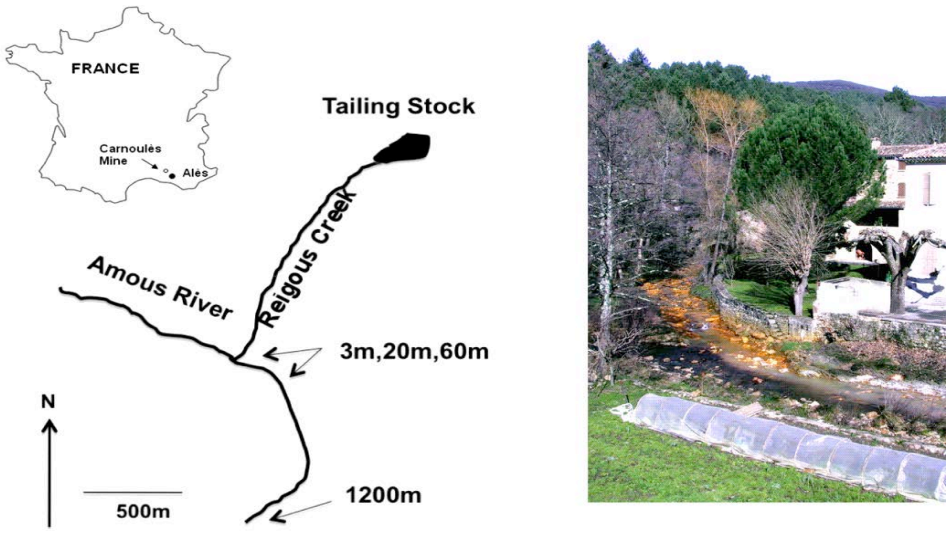


Figure II-2. *Localisation de la mine Carnoulès. Les stations d'échantillonnage dans la rivière Amous sont situées à 3 m, 20 m, 60 m et 1 200 m en aval de la confluence avec le ruisseau Reigous. (Photo. Marc Leblanc).*

II.1.4 Prélèvement et conservation des échantillons de sédiments

Des nombreux campagnes de prélèvement ont été effectuées sur le DMA de Carnoulès et sur la rivière Amous depuis 1995 par le laboratoire Hydrosciences Montpellier (Leblanc et al., 1996 ; Casiot et al., 2003), et, pour une part, avec l’équipe de Minéralogie Environnementale à l’IMPMC durant la thèse de Sophie Lebrun (2005) (Morin et al., 2003 ; Casiot et al., 2005) : mi-octobre 2002, début février 2003, début mars 2003 et fin mai 2003. Les échantillons ont été analysés d’un point de vue physico-chimique et minéralogique, en distinguant les espèces dissoutes (< 0,2µm), les particules en suspension (> 0,2µm) et les sédiments de fond (Morin et al., 2003 ; Casiot et al., 2003, 2005 ; Egal et al., 2010).

Dans le cadre du présent travail de thèse, nous nous sommes focalisé sur les échantillons de sédiments qui ont été prélevés dans le ruisseau minier du Reigous (C-3m) situé 3m avant la confluence (C) avec la rivière Amous, et dans le lit de la rivière Amous à plusieurs distances après la confluence (C+3m, C+20m, C+60m, et C+1200m) (Figure II-2). L'échantillonnage a été répété à deux périodes différentes (mars 2003 et mai 2003) afin de tenir compte des

variations saisonnières des conditions hydrologiques sous climat méditerranéen.

Aux principaux points de prélèvements le pH et la température ont été mesurés à l'aide d'un pH mètre-thermomètre de terrain (pH330-WTW, Bioblock Scientific).

Les Echantillons de sédiments. Les sédiments prélevés avec de l'eau ont été tamisés à 50 ou 200µm par tamisages successifs à travers des tamis de taille décroissante, avec l'eau avec laquelle ils ont été prélevés. Tous les échantillons solides ont ensuite été séchés à l'air, puis conservés dans des petites boîtes en plastique pour les analyses chimiques et minéralogiques. Tous les échantillons solides non-tamisés, ont été conservés à 4°C au réfrigérateur avant les analyses. La composition chimique des échantillons a été déterminée en utilisant modèle SX50 CAMECA microsonde électronique analyseur (APEM) équipée de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS), fonctionnant à 20 kV et 40 nA et comptant 10 s par élément, au CAMPARIS (UPMC-CNRS).

Les Echantillons d'eau. Ils ont été filtrés à 0,22µm, la filtration a été réalisée avec une unité de filtration portable et une pompe à main. L'eau filtrée a été acidifiée par HNO_3 (2M) et conservée à 4°C au réfrigérateur avant analyses par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) (Thèse Lebrun., 2005 ; Casiot et al. 2005).

II.2. Echantillons de ferrihydrites synthétiques

Des échantillons de ferrihydrite sans aluminium (Al-free Fh), avec aluminium (Fh-Al) ou avec silice (Fh-Si) ont été synthétisés à l'IMPMC, afin de modéliser les échantillons naturels de la rivière Amous.

II.2.1. Ferrihydrite pure. La synthèse de la ferrihydrite 2-Lines a été effectuée d'après la méthode de Shwertmann and Cornell. (1991). La ferrihydrite a été preparée par neutralisation rapide (30 mn) d'une solution mère de nitrate de fer (III) 0,2 M avec une solution de KOH (1 M) jusqu'à un pH compris entre 7 et 8 avec agitation magnétique. Ensuite, la suspension a été centrifugée puis lavée trois fois avec de l'eau ultra-pure et séchée à température ambiante afin d'éviter toute transformation pouvant altérer sa nature. L'oxyhydroxyde de fer formé est brun rouge. Les ferrihydrites 2-Lines sont des phases métastables qui se forment dans des solutions fortement sursaturées en fer(III), et ou la nucléation est favorisée vis-à-vis de la croissance et des processus de dissolution-recristallisation. Il est donc important d'utiliser des solutions concentrées en fer(III) et des neutralisations rapides.

II.2.2. Ferrihydrite avec aluminium. Nous avons effectué la synthèse de ferrihydrite

selon la méthode de (Shwertmann and Cornell., 1991) en ajoutant un sel d'aluminium dans la solution initiale, avant l'étape de neutralisation du pH. Par exemple, la Fh-Al, avec un rapport molaire Al:Fe = 0,3 dans la solution, a été préparée en ajoutant 2,20 g Al $(NO_3)_3.9H_2O$ à 125 ml de Fe $(NO_3)_3.9H_2O$ (0.15 M). Ensuite la solution a été neutraliseé avec une solution de KOH 1 M, jusqu'à un pH compris entre 7 et 8 sous agitation. Après 30 minutes environ, le pH ne varie plus et la réaction est terminée. La suspension a été centrifugée et lavée trois fois avec de l'eau ultra-pure. La Fh-Al séchée et broyée est de couleur brun rouge clair. Les mêmes procédures ont étés suivies pour la synthèse de Fh-Al avec un rapport molaire Al:Fe dans la solution de 0,01 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,21 ; 0,30 ; 0,40 ; 0,50 ; 0,66 ; 0,87 et 1 en variant la quantité de Al $(NO_3)_3.9H_2O$ et Fe $(NO_3)_3.9H_2O$ ajouté afin d'obtenir les rapports molaire Al/Fe désirés. Ensuite, ces échantillons ont été nommés Fh-Al0.01 ; Fh-Al0.04 ; Fh-Al0.10 ; Fh-Al0.2, Fh-Al0.28, Fh-Al.38, Fh-Al0.44, Fh-Al0.64, Fh-Al0.85 et HAO, respectivement, en fonction de leur rapport molaire Al:Fe dans le solide déterminé en utilisant des analyses de la microscopie électronique à balayage (MEB-EDX).

II.2.3. Ferrihydrite avec silicium. Cet échantillon a été préparé en ajoutant 4,04 g de Fe (NO_3) $3.9H_2O$ à 100 ml de Na_2SiO_3, $5H_2O$ 0,04 M. Le pH est ensuite ajusté et maintenu constant à 7.5 ± 0,05, avec une solution de KOH 1 M, en maintenant une agitation continuelle de la solution. Le rapport molaire Si:Fe (égal à 0,8) utilisé dans la solution visait à obtenir un rapport molaire d'environ 0,6 dans le solide (Si-ferrihydrite), ce qui se rapproche de ce qui a été trouvé dans des oxyhydroxydes de fer (HFO-Si) (Voegelin et al., 2010). Lorsque le pH ne variait plus, après environ 1 heure, la réaction était terminée. La suspension a été centrifugée et lavée trois fois avec de l'eau ultra-pure. La Si-ferrihydrite séchée et broyée était de couleur brun rouge très foncé.

Afin de caractériser les solides formés, plusieurs méthodes analytiques ont été utilisées : microscopie électronique à balayage (MEB), Microscope électronique en transmission (MET), Diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES - EXAFS), spectroscopie d infrarouge (IR) (voir au dessous).

II.3. Expériences d'adsorption de As(V) et As(III)

Pour les expériences d'adsorption de As(III) et As(V), à pH 6, à la surface des ferrihydrites (Al-free Fh et Fh-Al0.28- Fh-Al0.64) , nous avons procédé de la façon suivante.

II.3.1. Adsorption de As (V).

Pour chaque sorbant (Al-free Fh, Fh-Al0.28, Fh-Al0.64), des solutions de NaCl 0,1M, NaOH 0,5M, et l'arséniate de sodium ($Na_2HAsO_4.7H_2O$) (5mM) ont été préparées d'abord avec de l'eau milli-Q ultra-pure. Dans 6 béchers de 200 mL sous agitation magnétique, les suspensions de sorbant (Al-free Fh par exemple) ont été préparées en ajoutant sous forme solide, une même quantité de la Al-free Fh (0.12 g) à 100 mL d'une solution de NaCl 0,l M. Ensuite, on ajoute des volumes appropriés (3, 6, 12, 18, 24, et 28 mL) de la solution d'arséniate de sodium afin d'obtenir des concentration initiales de l'arsenic correspondant à 75, 150, 300, 450, 600, et 700 µM, respectivement, dans les suspensions de la Al-free Fh, ce qui correspond à une couverture maximale prévue de l'arsenic sur la surface de ~ 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 µmol/L, respectivement (Voir chapitre IV, Table SI-2). Le pH a été ajusté à 6,0 ± 0,1 avec une solution de NaOH 0,5 M dans les 6 béchers de réaction destinés à mesurer l'adsorption, et le volume final a été complété à 200 ml à l'aide d'une solution 0,1 M de NaCl, après addition de l'arsenic.

Les flacons ont été incubés pendant 24 h dans l'obscurité à 25°C et agité à 500 tpm. Après 24h d'incubation, le pH final des suspensions a été mesuré (6,5 ± 0,2) pour toutes les expériences. Les suspensions ont été centrifugées et filtrées sur une membrane de cellulose de 0,2 µm de porosité. La solution a été stokée à 4°C afin de doser l'arsenic par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry). Les solides ont été séchés et broyés pour analyser par Spectrométrie d'absorption des rayons X.

II.3.2. Adsorption de As (III)

Le protocole décrit ci-dessus pour l'adsorption de As (V) sur la surface de Al-free Fh, Fh-Al0.28, et Fh-Al0.64 a été suivi pour l'adsorption de As(III) (Voir chapitre IV, Table SI-2) en utilisant une solution de $NaAsO_2$ à 0.005M. Les expériences ont été effectuées en boîte à gants sous un balayage d'azote sec pour éviter l'oxydation de As (III).

II.3.3. Isotherme de langmuir

En première approximation, les isothermes d'adsorption expérimentales ont été interprétées par un modèles classique de type Langmuir qui s'est avéré adapté pour nos résultats obtenus sur l'adsorption de As(III) et As(V) sur la ferrihydrite alumineuse. La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir que nous avons utilisé est la suivante :

$$[A]_{eq} / \Gamma = [A]_{eq} / \Gamma_{max} + 1 / K_L \Gamma_{max}$$

qui vient de la forme plus classique (Stumm and Morgan.,1996):

$$1 / \Gamma = 1 / K_L \Gamma_{max}\ 1/[A]_{eq} + \ 1 / \Gamma_{max}$$

K_L : représente la constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant selon Langmuir.
$[A]_{eq}$: la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mol/L).
Γ : la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de surface d'adsorbant (mol/m^2),
Γ_{max} : la quantité maximale adsorbable par unité de surface d'adsorbant

Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes: Un seul type de sites de surface, un seul type d'adsorbant, réaction instantanée et réversible, pas d'interactions entre les espèces adsorbées. L'utilisation de l'isotherme de Langmuir (ou d'équations dérivées) est le plus large pour l'étude de l'adsorption de métaux (As, Zn, Cu) par exemple sur des HFO.

II.4. Outils analytiques

II.4.1. Mesure de la surface spécifique par méthode BET

La surface spécifique des oxyhydroxydes de fer et d'aluminium est couramment mesurée par la méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller, 1938) basée sur la mesure d'isotherme d'adsorption d'un adsorbat gazeux (N_2 ou Ar ou H_2O) sur un adsorbant solide, généralement en poudre. Cette méthode nécessite de dégazer au préalable par pompage ou par pompage/étuvage la surface du solide. Ensuite, l'adsorption du gaz pur est réalisée par paliers à température constante. L'équation de l'isotherme BET permet de modéliser l'adsorption multicouche du gaz à la surface du solide :

$$\frac{P/P_0}{\left(1 - P/P_0\right) V} = \frac{1}{V_m C} + P/P_0 \ \frac{(C-1)}{V_m C}$$

Où P est la pression partielle de gaz en équilibre avec la surface de l'adsorbant, P_0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbat, V le volume de gaz adsorbé par unité de masse d'adsorbant, V_m le volume de gaz qui serait adsorbé si l'adsorbant était entièrement recouvert d'une monocouche de molécules de gaz et C une constante qui dépend de la nature de l'adsorbat et

de l'adsorbant choisis. En portant le taux d'adsorption du gaz sur la surface de solide en fonction de la saturation relative $\boldsymbol{P/P_0}$ de la phase gazeuse, on obtient une droite dans une gamme de valeurs de $\boldsymbol{P/P_0}$, dont l'ordonnée à l'origine $\boldsymbol{1/(V_m\ C)}$ et la pente $\boldsymbol{(C - 1)/(V_m\ C)}$ permettent de déduire la constante $\boldsymbol{C}$ et le volume $\boldsymbol{V_m}$ qui correspond à un recouvrement complet de la surface de l'adsorbant par une monocouche de molécules de gaz adsorbé. Connaissant le volume $\boldsymbol{V_m}$ et la surface occupée par une molécule adsorbée, on déduit facilement la surface spécifique $\boldsymbol{a_s}$.

$$\mathbf{a_s = N\ \sigma\ m\ V_m\ /\ V_M}$$

où $\mathbf{V_m}$ est le volume de la monocouche, $\mathbf{V_M}$ est le volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions normales de température et de pression (22 414 $cm^3.mol^{-1}$), $\boldsymbol{m}$ est la masse de solide, $\boldsymbol{N}$ est le nombre d'Avogadro (6,02. 10^{23} mol^{-1}) et $\boldsymbol{\sigma}$ est la section efficace de la molécule adsorbée (surface moyenne qu'une molécule adsorbée occupe à la surface du solide). Dans le cas de l'azote liquide, σ = 0,162 nm^2. En général, la surface spécifique de la ferrihydrite obtenue par analyse BET est de l'ordre de 200 à 400 m^2/g (Eggleton and Fitzpatrick., 1988 ; Weidler., 1995).

Conditions expérimentales. Les mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées à l'IMPMC sur un appareil BELSORP-miniII. Un gramme d'échantillon, introduit dans tube en verre, a d'abord été dégazé par pompage durant environ 15 h à température ambiante (pré-traitement). Le tube a ensuite été placé dans un thermostat rempli d'azote liquide (77K). Le volume mort, volume du tube de mesure non occupé par l'échantillon, a été mesuré à l'aide d'hélium, gaz ne s'adsorbant pas à la surface de l'échantillon à 77K. L'isotherme d'adsorption a été établi en introduisant successivement des quantités connues d'azote Alphagaz 1 (pureté ≥ 99,99 %) dans le tube. Après chaque ajout, une certaine quantité d'azote s'adsorbe jusqu'à atteindre un équilibre entre le gaz et la phase adsorbée. La quantité d'azote adsorbée est alors calculée par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restant en phase gazeuse, déduite de la mesure de pression résiduelle. Les mesures sont effectuées jusqu'à une pression partielle P/P_0 égale à 0,99. L'adsorption est enfin suivie de la désorption en pompant par étapes du gaz au système analysé jusqu'à une pression partielle P/P_0 égale à 0,1.
Les résultats des mesures de surface spécifique pour la Al-free Fh, Fh-Al0.28, Fh-Al0.64 sont 233, 209 et 198 m^2/g, respectivement.

II.4.2 Microscope électronique en transmission (MET)

Le faisceau électronique du MET est produit par un canon à électrons qui génère le faisceau depuis un filament généralement en W ou une pointe généralement en LaB6 (Field Emission Gun) et l'accélère par une haute-tension entre la source et une anode percée. La tension d'accélération typique est de 200kV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 0,025 Å et permet d'accéder à une résolution à l'échelle atomique. Un système de lentilles électromagnétiques sert à guider les électrons jusqu'à l'échantillon et à éclairer ce dernier. Le faisceau d'électrons est partiellement absorbé par l'échantillon, ce qui produit le contraste de l'image classique en champ clair.

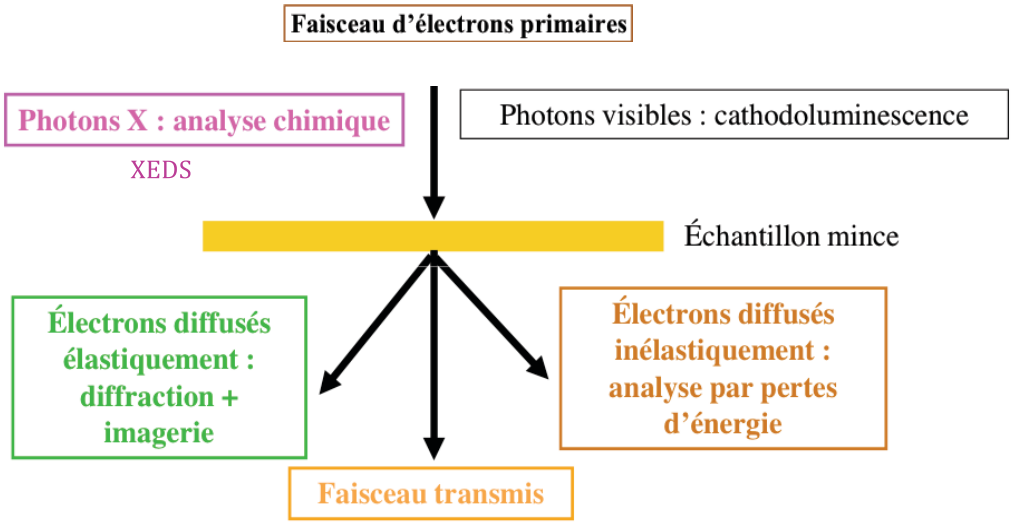


Figure II-3. *Interactions électron-matière et modes d'observation associés au MET.*

Lorsque l'échantillon est suffisamment mince (≤ 100 nm), certains électrons peuvent traverser l'échantillon sans perdre d'énergie et sans être déviés, c'est le faisceau transmis (Figure II-3). Une autre partie du faisceau d'électrons est diffusée par l'échantillon et subit alors une déviation significative. Les électrons peuvent être diffusés de manière élastique (sans perte d'énergie), lorsqu'ils subissent une interaction avec les atomes constitutifs de l'échantillon (cortège électronique et noyau), et peuvent alors former une figure de diffraction électronique si la zone de l'échantillon analysée est cristalline. Les électrons peuvent par ailleurs être diffusés inélastiquement avec perte d'énergie, permettant l'analyse des seuils d'absorption des atomes de la zone analysée, par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS, *Electron Energy Loss Spectroscopy*). Enfin, l'absorption d'électrons incidents par les atomes de l'échantillon conduit à l'émission de rayons X dont la longueur d'onde est caractéristique des atomes et permet ainsi une mesure de la composition chimique élémentaire de la zone

analysée En sélectionnant et en analysant l'un ou une combinaison de ces faisceaux, on peut alors avoir accès à des informations structurales, morphologiques et chimiques (Figure II-3).

Préparation d'échantillons de MET. Pour les échantillons de Al-free Fh et Fh-Al, la priorité de la préparation consiste à disperser au mieux les nanoparticules. La première étape consiste à broyer très finement l'échantillon dans un mortier d'agate avec de l'éthanol jusqu'à obtenir une suspension de fines particules. Ensuite, on disperse la suspension d'échantillon dans un bain à ultrasons pendant 30mn. Une goutte de cette suspension est ensuite déposée à l'aide d'une micropipette sur une grille de cuivre recouverte d'un film ultra-mince de carbone, cette dernière est séchée à l'air libre pendant quelques minutes. C'est une technique simple et rapide permettant de préparer un échantillon MET à partir d'une poudre.

Conditions expérimentales. Le microscope électronique à transmission utilisé dans cette étude est un JEOL 2100F installé à l'IMPMC, équipé d'un canon à effet de champ (FEG, *Field Emission Gun*) assisté thermiquement (effet Schottky), produisant une source d'électrons accélérés sous 200 kV, une pièce polaire haute résolution et un filtre en énergie Gatan GIF 2001. Les images de MET et HRTEM *(High-Resolution Transmission Electron Microscopy)* ont été acquises à l'aide d'une caméra CCD Gatan US4000 à balayage lent. Les observations de STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) ont été effectuées en utilisant le mode champ sombre annulaire à grand angle (HAADF, *High Angle Annular Dark Field*) avec une taille de sonde (probe size) de 1 nm. L'intensité de l'image dans ce mode STEM-HHADF est proportionnelle à $\rho.t.Z^{\alpha}$, où ρ est la densité de l'échantillon, t épaisseur de l'échantillon, Z numéro atomique et α nombre compris entre 1,5 et 1,8, et donne donc accès à un contraste d'ordre chimique où les zones plus claires de l'image correspondent à des régions contenant des éléments de numéro atomique élevé (métaux lourds). Les analyses élémentaires qualitatives ont été réalisées avec un spectromètre de rayons X dispersif en énergie JEOL (XEDS) en mode STEM avec un diamètre de faisceau de 1 nm et un détecteur JEOL avec une fenêtre ultra fine permettant la détection des éléments légers, à partir du carbone. L'utilisation du MET a été importante pour analyser l'homogénéité ou l'hétérogénéité de la distribution de Al dans la Fh à l'échelle du nanomètre.

II.4.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La minéralogie des échantillons solides a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre. La diffraction sur poudre consiste à irradier l'échantillon par un faisceau

monochromatique et à enregistrer l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau incident (Figure II-4).

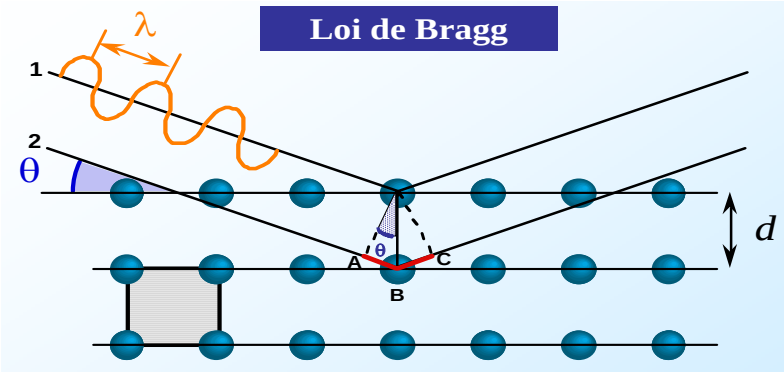


Figure II-4. *Incidence de Bragg entre un faisceau incident de rayons X et les plans hkl d'un cristal.*

Le faisceau de rayons X incident sera donc diffracté par une famille de plans (h,k,l) de cristal, lorsque il rencontre ces plans sous angle de Bragg tel que:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\,\lambda$$

où d_{hkl} est la distance réticulaire entre des plans cristallins d'indices (hkl) ; θ est l'angle de Bragg correspondant, c'est-à-dire l'angle entre le faisceau de rayons X incident et les plans (hkl) ; et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X, ici λ CoKα = 1,7903 Å. Lorsque l'angle de Bragg est respecté, on observe un pic de diffraction caractéristique de la famille de plans qui diffracte.

La largeur des pics de Bragg est d'autant plus fine que la qualité cristalline des minéraux est élevée. Les facteurs d'élargissement des pics de Bragg sont la diminution de la taille des domaines cohérents et la présence de défauts dans la structure. Dans le cas des matériaux nanocristallins pour lesquels la périodicité cristalline (longueur de cohérence) ne dépasse pas quelques nm, les pics de Bragg sont très élargis. La loi de Bragg peut alors ne plus être complètement vérifiée, en particulier aux petits angles, pour lesquels la variation rapide du facteur de diffusion atomique avec l'angle de diffraction provoque un déplacement de la position apparente des pics de Bragg.

Préparation des échantillons et conditions expérimentales. Les échantillons, après avoir été finement broyés en poudre, ont été placés dans des porte-échantillons creux en inox et la surface de la poudre a été ensuite aplanie avec une lame de verre. Les diffractogrammes ont

été acquis à l'IMPMC avec un diffractomètre Panalytical X'pert Pro MPD en géométrie Bragg-Brentano, en configuration θ-θ, équipé d'un détecteur X'Celerator (Figure II-5). Le diffractomètre est muni d'un tube à anode de cobalt et fonctionne de façon optimale avec une tension d'accélération des électrons de 35 kV et une intensité de faisceau de 45 mA. Les diffractogrammes ont été acquis avec une fente programmable de divergence de 0,25°, une fente anti-diffusion de 0,5° et un masque de 20 mm pour le faisceau incident et une fente anti-diffusion de 0,25° pour le faisceau diffracté et filtre arrière en fer pour éliminer le rayonnement Kβ. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 3° et 120° 2θ pendant 4h pour chaque échantillon, avec un pas de 0,05°.

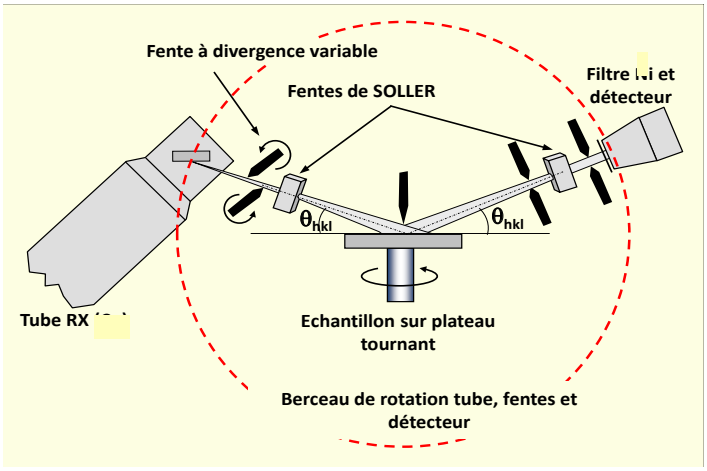


Figure II-5. *Schéma d'un diffractomètre de rayons X en configuration q-q en géométrie Bragg-Brentano.*

Pour les échantillons de sédiments naturels, l'identification des minéraux accompagnant la Fh a été réalisée en utilisant la base de données PDF-2 de l'ICDD (*International Centre For Diffraction Data*) et le logiciel de recherche automatique Panalytical X'pert HighScore Plus.

II.4.4 Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES -EXAFS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique d'analyse chimiquement sélective, elle donne des informations sur l'état d'oxydation ainsi que la structure électronique et l'environnement local, nature et nombre de voisins, distances interatomiques, d'un élément chimique donné, l'absorbeur, dans une matrice solide, liquide, ou gazeuse. Le développement de techniques telles que la spectroscopie d'absorption des rayons X, utilisée pour des études de physique, biologie, géochimie et de sciences de l'environnement dès le début des années

‘70 (Brown et Sturchio., 2002), a été permis par la découverte et l’utilisation du rayonnement synchrotron. Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique très intense émis par des particules chargées de haute énergie, tels que des électrons ou positrons relativistes soumis à une accélération centripète (Sham et Rivers., 2002).

II.4.4.a Principe général et rappels théoriques

La spectroscopie d’absorption des rayons X consiste à suivre l’évolution du coefficient d’absorption d’un échantillon en fonction de l’énergie du faisceau de rayons X incident. Le phénomène repose sur l’effet photoélectrique, correspondant, dans le cas qui nous intéresse ici, à l’absorption d’un photon X de haute énergie (100 à 50 000 eV). Le photon est absorbé quand son énergie est consommée par l’excitation d’un électron de cœur ou son éjection en dehors de l’atome absorbant.

Dans une expérience d’absorption des rayons X, l’échantillon est irradié par un faisceau de rayons X dont on varie l’énergie autour d’un seuil d’absorption de l’élément étudié. Dans le cas d’une mesure en transmission le coefficient d’absorption massique de l’échantillon est déduit de loi de Beer-Lambert :

$$\mu^*(E)\,\rho e = \ln\left(\frac{I_0(E)}{I(E)}\right)$$

Où **μ*(E)** est le coefficient d’adsorption massique de l’échantillon, **ρ** la masse volumique de l’échantillon, **e** l’épaisseur de l’échantillon, $\mathbf{I_0(E)}$ l’intensité du faisceau incident, **I(E)** l’intensité du faisceau transmis, **E** l’énergie du rayonnement incident.

La Figure II-6 représente schématiquement un spectre d’absorption X au seuil K du fer (7112 eV). Le seuil K correspond à l’énergie qui induit une transition d'un niveau de cœur 1s vers un état vide situé juste au-dessus du niveau de Fermi. C’est ce type de spectre, enregistré au seuil K, qui a été utilisé durant la suite de cette étude sur la ferrihydrite. Un tel spectre peut être divisé en deux zones donnant accès à des informations différentes : la zone XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) qui est composée du préseuil et du seuil, s’étendant de quelques eV en-dessous du seuil jusqu’à environ 50 eV au-dessus, et la zone EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), pouvant s’étendre de 50 eV jusqu’à plus de 1000 eV ou 2000 eV au-delà du seuil.

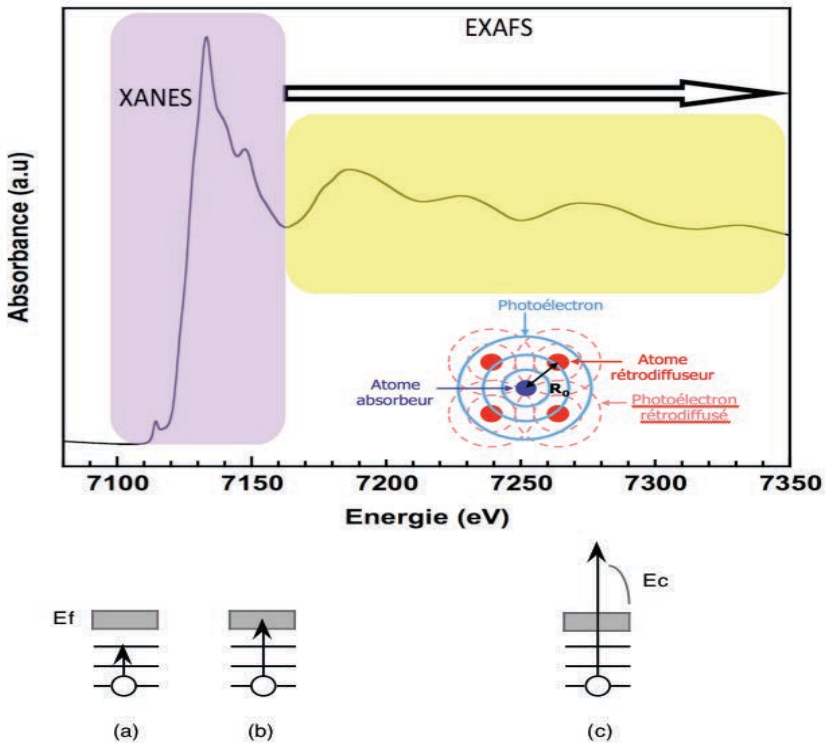


Figure II-6. *Spectre d'absorption des rayons X au seuil K du fer, enregistré en transmission, d'un échantillon de ferrihydrite avec une illustration de rétrodiffusion de l'onde photo-électronique par les atomes voisins de l'atome absorbeur dans la zone EXAFS.*

Dans la région du pré-seuil, où l'énergie des photons est inférieure à celle du seuil étudié ($E < E_0$), l'absorption est faible et correspond à des transitions électroniques vers des états discrets des orbitales de valence (Figure II-6.a). Les variations de l'absorption dans cette zone renseignent sur l'état d'oxydation et la coordinance de l'atome absorbeur. Dans la région du seuil (Figure II-6.b), on observe une brutale augmentation du coefficient d'absorption lorsque l'énergie des photons atteint l'énergie de liaison d'un électron de cœur qui est alors éjecté en dehors de l'atome. La position en énergie du seuil d'oxydation de l'atome augmente avec le degré d'oxydation de l'atome absorbeur. Au cours de ce travail, la spectroscopie XANES a ainsi surtout été utilisée pour étudier l'état d'oxydation de l'arsenic.

Dans la zone EXAFS du spectre, au-delà du seuil, l'électron éjecté, appelé photoélectron (Figure II-6.b.c), possède une énergie cinétique $Ec = E - E_0$. L'onde associée au photoélectron peut être rétrodiffusée par les atomes voisins et les interférences entre cette onde émise et les ondes rétrodiffusées sont à l'origine des oscillations du coefficient d'absorption des rayons X dans la région EXAFS (Figure II-6.c). La zone EXAFS contient ainsi des informations structurales sur les distances interatomiques ainsi que la nature et le nombre des atomes

voisins de l'atome absorbeur. Le signal EXAFS peut être défini comme la fonction $\chi(E)$ telle que :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \approx \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$$

Où **μ(E)** est le coefficient d'absorption mesuré, **μ_0 (E)** une fonction calculée représentant l'absorption d'un atome isolé, et **$\Delta\mu_0$ (E)** le saut d'absorption mesuré. Il est alors courant de convertir l'énergie des rayons X en vecteur d'onde du photoélectron *k* (Å) tel que :

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}$$

Où $\mathbf{E_0}$ est l'énergie du seuil d'absorption et **m** la masse de l'électron. Le signal EXAFS expérimental est alors exprimé sous la forme d'une fonction $\chi(k)$.

Une des façons de modéliser le signal EXAFS total est de le décomposer en une somme de signaux EXAFS partiels représentant la rétrodiffusion d'un photoélectron selon les différents trajets possibles entre l'atome absorbeur et ses voisins, c-a-d, selon des trajets de diffusion simple (paire absorbeur - rétrodiffuseur) ou de diffusion multiple impliquant plusieurs atomes rétrodiffuseurs. Cela peut être exprimé par la formule simplifiée ci-dessous, calculée pour une onde photoélectronique plane (Teo., 1986) :

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_i(k) f_j(k) e^{-2R_j/\lambda_j(k)} e^{-2k^2\sigma_j^2}}{kR_j^2} \sin\left[2kR_j + \delta_{ij}(k)\right]$$

La contribution de chaque chemin de longeur effective $\mathbf{R_j}$ entre l'absorbeur **i** et une couche **j** de rétrodiffuseurs situés à la même distance présente la forme d'une fonction sinusoïdale amortie. Les différents termes de la formule de l'EXAFS peuvent être regroupés en :

• *Paramètres structuraux*

* $\boldsymbol{R_j}$ représente la longueur effective du chemin entre l'atome absorbeur *i* et les atomes de la couche *j*. Dans le cas d'une diffusion simple, c'est la distance absorbeur-rétrodiffuseur. Dans le cas d'une diffusion multiple, c'est la moitié du trajet total du photoélectron.

* N_j est le nombre d'atomes j situés à une distance R_j de l'atome central.

* σ_j^2, paramètre de Debye-Waller qui permet de rendre compte d'un désordre thermique et/ou structural.

• *Paramètres liés à la nature des atomes mis en jeu.*

* $f_{ij}(k)$ est l'amplitude de rétrodiffusion associé au trajet *j*.

* $\delta_{ij}(k)$ est le déphasage total produit par la rétrodiffusion du photoélectron par un atome *j*.

• *Paramètres rendant compte de l'atténuation du signal EXAFS suite à diverses interactions de nature physique*

* $e^{-2Rj/\lambda j(k)}$ décrit l'amortissement de l'onde due à la diffusion inélastique du photoélectron.

* $\lambda_j(k)$ représente le libre parcours moyen inélastique du photoélectron.

*$S_i(k)$ est un terme prenant en compte des excitations multiélectroniques contribuant à l'absorption du photon incident, mais non au signal EXAFS. Cette valeur est généralement considérée comme constante en fonction de *k* et ajustée expérimentalement sur des références de structures connues. Elle vaut ~ 0,7 à 0,8 en général pour les oxydes de fer(III) (Maillot et al. 2011).

Les fonctions $f_{ij}(k)$, $\delta_{ij}(k)$ et $\lambda_j(k)$ sont calculées de façon *ab initio* avec le code FEFF8 (Ankudinov et al., 1998) en utilisant la structure de composés proches de ceux analysés. Les fonctions calculées peuvent être corrigées à postériori d'un décalage éventuel entre l'énergie du seuil calculée par FEFF8 (E_0') et la valeur expérimentale (E_0), en introduisant le paramètre $\Delta E_0 = E_0 - E_0$'.

L'analyse qualitative des spectres EXAFS repose sur le fait que la fréquence des oscillations EXAFS est le double de la distance interatomique absorbeur-rétrodiffuseur R_j. Une transformée de Fourier du signal EXAFS total permet de faire apparaître les distances interatomiques contribuant au signal qui sont décalées d'une valeur de 0.4 Å par rapport aux distances interatomiques réelles du fait des déphasages ($\delta ij(k)$) intervenant dans le sinus.

La nature de l'atome rétrodiffuseur est principalement donnée par l'allure de la fonction

d'amplitude de rétrodiffusion de l'atome *j*, $f_j(k)$. Ce facteur d'intensité varie avec *k* de manière différente selon la nature de l'atome. Il décroît ainsi en général rapidement avec *k* pour les atomes légers tels que l'oxygène. Ainsi dans le cas des oxydes de fer, les atomes d'oxygènes rétrodiffuseurs contribuent principalement à la partie à bas *k* du spectre, tandis que pour un atome de fer rétrodiffuseur, la fonction possède un maximum vers *k* = 6-8 $Å^{-1}$. Une transformée de Fourier inverse d'un pic de la transformée de Fourier permet alors d'avoir une idée sur la nature des atomes responsables du pic.

II.4.4.b Préparation des échantillons pour la transmission et la fluorescence

Les spectres XAS ont été acquis en transmission ou en fluorescence. Dans le cas d'une mesure en transmission (Figure II-7.a), le coefficient d'absorption peut être déduit de l'intensité incidente I_0 et de l'intensité transmise I par un échantillon d'épaisseur *e* selon la loi de Beer-Lambert :

$$I(E) = I_0(E) \exp(-\mu^*(E)\, r\, e)$$

On peut facilement montrer que le saut de seuil Δμ mesuré en transmission peut être approximé par :

$$\Delta\mu = \ln(I_0/I)_{\text{après seuil}} - \ln(I_0/I)_{\text{avant seuil}} \sim m\, x_a\, \Delta\mu_a^*$$

Où ***m*** est la masse d'échantillon par cm^2, $\boldsymbol{x_a}$ est la fraction massique d'absorbeur ***a*** dans l'échantillon et $\Delta\mu_a^*$ (cm^{-2}) = $\mu_a^*(E_0+e) - \mu_a^*(E_0-e)$ est le contraste d'absorption massique de l'absorbeur autour du seuil d'énergie E_0. En général on essaiera d'obtenir la valeur idéale de 1 pour Δμ sans dépasser une absorption totale de 3 après seuil, $\ln(I_0/I)_{\text{après seuil}}$. Ce dernier critère sera d'autant plus difficile à satisfaire que la matrice est absorbante et que l'absorbeur est dilué. En fonction de l'optimisation des lignes de lumière, cela reste en général possible de mesurer un spectre EXAFS en transmission lorsque le saut de seuil Δμ ~ 0.05. Les échantillons ont été dilués avec de la cellulose et pastillés afin d'effectuer la mesure en transmission au seuil K du fer.

Dans le cas d'une mesure en fluorescence (Figure II-7.b), le coefficient d'absorption μ(E) est proportionnel au rapport de l'intensité de fluorescence I_f sur l'intensité incidente I_0 :

$$I_f = I_0\, \boldsymbol{\varepsilon_f}\, \mu^*(E)\, r\, e$$

Où $\boldsymbol{\varepsilon_f}$ est le rendement de fluorescence. Dans cette configuration, l'absorption par la matrice

n’est pas limitante. Pour les mesures en fluorescence au seuil K de As, les échantillons ont été pastillés purs.

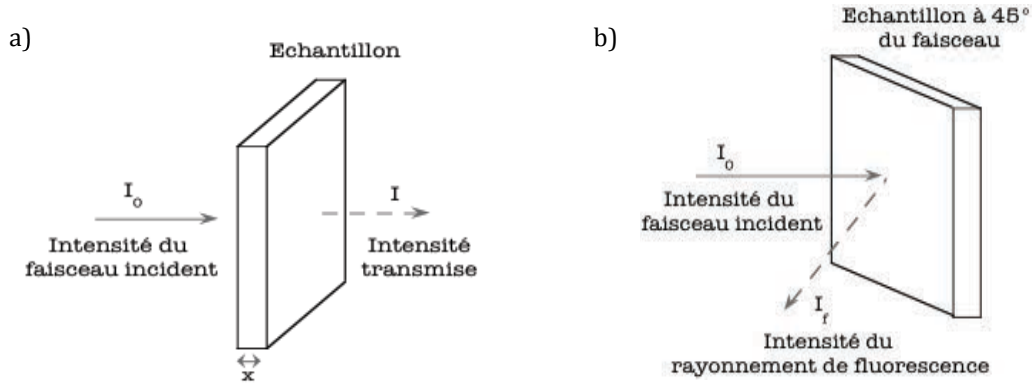


Figure II-7. *Schéma d’un montage en transmission a) et en fluorescence b).*

II.4.4.c Acquisition des spectres

Les spectres au seuil K du fer (7 112 eV) ont été enregistrés en transmission avec un monochromateur à deux cristaux Si (111) :

* Sur la ligne BM30B-FAME du synchrotron ESRF (Grenoble-France) à 10 K pour les échantillons synthétiques (Ferrihydrite (Fh) et Al-Ferrihydrite (Fh-Al)) et pour les échantillons naturels (sédiments du mois d’octobre de la rivière Amous).

* Sur la ligne XAFS du synchrotron Elettra (Italie) à 77K pour les échantillons naturels (sédiments des mois de mars et mai de la rivière Amous).

* Sur la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL (France) à 10K pour les échantillons de références Si-Ferrhydrite (Fh-Si).

* Sur la ligne D44 du synchrotron LURE (Orsay-France) à 10K, pour l’échantillon synthétique de ferrihydrite Fh2L (Maillot et al., 2011) et l’échantillon de schwertmannite biogénique 510B synthétisé par Bigham et al., (1990).

Les spectres au seuil K de l’arsenic (11 859 eV) ont été enregistrés en fluorescence avec un monochromateur à deux cristaux Si(220) :

* Sur la ligne BM30B-FAME du synchrotron ESRF (Gronoble-France) à 10K pour les échantillons naturels (sédiments des mois de mars, mai et octobre) et les échantillons synthétiques, As(V)-adsorbé sur la ferrihydrite (Fh) et Al-ferrihydrite (Fh-Al), avec un monochromateur Si (220) et un détecteur Ge 30 éléments.

* Sur la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL (France) à 10K pour les échantillons synthétiques, As(III) - adsorbé sur la ferrihydrite (Fh) et Al-ferrihydrite (Fh-Al).

Les spectres XANES au seuil K de l'aluminium (1559 eV) ont été enregistrés en fluorescence:

Sur la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL (France) à 10K pour les échantillons de référence : α-Al_2O_3 (corindon), $Al(OH)_3$ amorphe, Albite, berlinite, et une goethite à 10% de Al, les échantillons de synthèse : Fh-Al0.01, Fh-Al0.04, Fh-Al0.l, Fh-Al0.28, et l'échantillon naturel (C+60m mars), avec un monochromateur KTP calibré au seuil de Al d'une feuille métallique (première inflexion fixée à 1559 eV) et un détecteur 4 éléments SDD.

II.4.4.d Extraction des données XANES et EXAFS

Les spectres ont tout d'abord été calibrés à l'aide de différentes feuilles métalliques (fer dans le cas du seuil K de Fe, arsenic dans le cas du seuil K de As, aluminium dans le cas du seuil K de Al). Pour la calibration, le premier point d'inflexion des seuils K du fer, de l'arsenic et de l'aluminium ont été respectivement fixés à 7112 eV, 11859 eV et 1559 eV. On a effectué plusieurs acquisitions pour un même spectre afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit. Les différentes acquisitions ont été sommées à l'aide du logiciel Athena (Ravel et Newville., 2005). La première étape de l'extraction du signal EXAFS consiste à soustraire la contribution de l'absorption par la matrice. L'absorption par un absorbeur isolé, $\mu_0(E)$, est soustraite en première approximation en utilisant une ligne de base de type polynômiale d'ordre trois. Le saut de seuil est ensuite normalisé à 1 afin de pouvoir comparer des spectres indépendants de la concentration de l'absorbeur (Figure II-8).

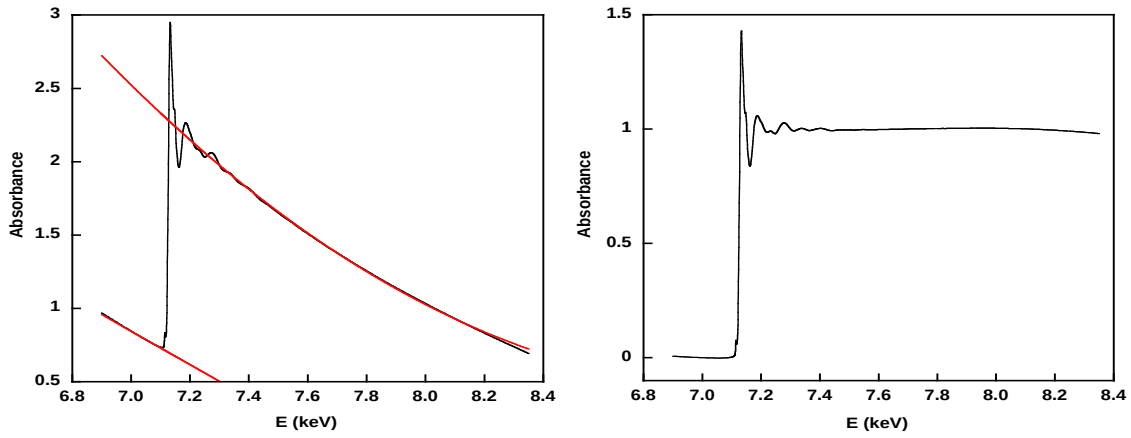


Figure II-8. *Soustraction de l'absorption avant seuil (absorption de la matrice) et soustraction d'une ligne de base de type polynôme d'ordre 3, puis normalisation (Ravel and Newville 2005).*

Extraction des signaux EXAFS à l'aide du logiciel XafsX

Les étapes d'extraction suivantes ont été effectuées avec le programme «XafsX» (Winterer., 1997) :

- La localisation du point d'inflexion du seuil (Figure II-9). Nous avons utilisé deux fonctions: une fonction erreur, définissant la position du seuil, combinée à une fonction pseudo-Voigt destinée à épouser la forme de la raie blanche. L'énergie du seuil E_0 a été choisie au point d'inflexion du seuil. Le programme convertit alors l'énergie *E* en vecteur d'onde *k*.

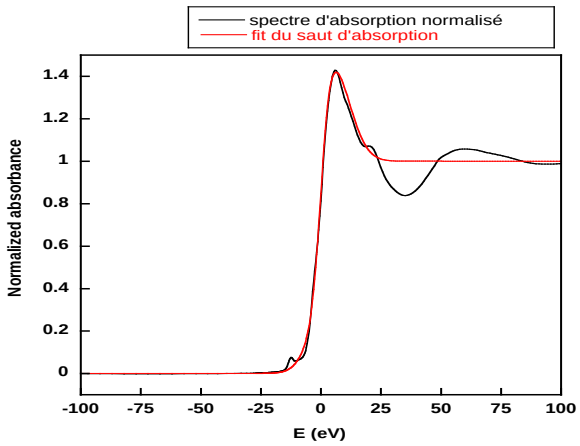


Figure II-9. *Positionnement du point d'inflexion du seuil par un fit rapide du XANES (Winterer., 1997).*

La soustraction de l'absorption par un absorbeur isolé, $\mu_0(E)$, a été effectuée à l'aide d'une fonction spline. La spline est définie par plusieurs nœuds dont les positions ainsi que les dérivées aux premier et dernier nœuds sont des variables ajustées par le programme. Le nombre de nœuds utilisé par la spline a été laissé à la valeur par défaut. La position des deux premiers nœuds ainsi que la dérivée au premier nœud ont toutes été fixées à 0. Le signal EXAFS extrait est traditionnellement multiplié par un facteur k^3, afin que l'intensité des oscillations à hautes valeurs de *k* soit plus importante. Un exemple de calcul de la ligne de base est donné dans la Figure II-10.

- Les signaux EXAFS extraits ont finalement été interpolés à k constant (Δk = 0.04 cm^{-1}) (Figure II-10).

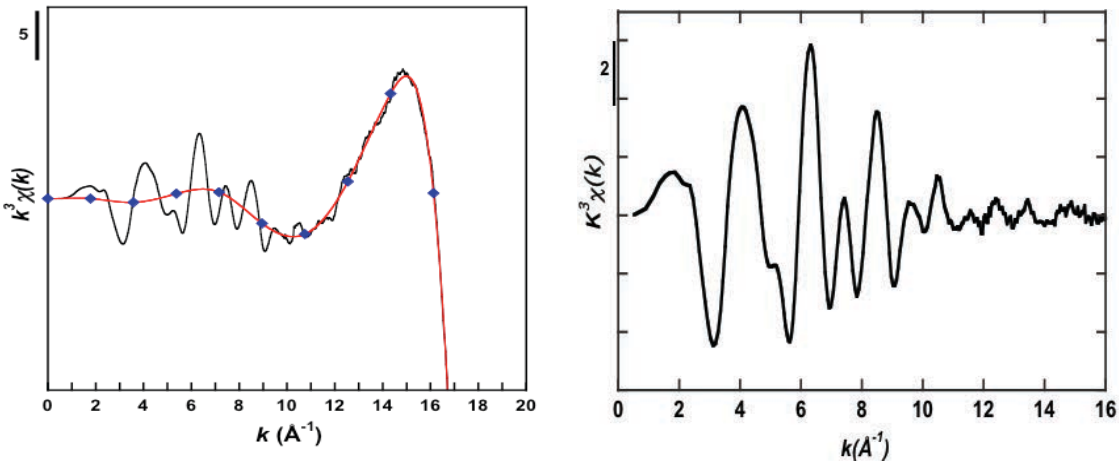


Figure II-10. *Extraction de la ligne de base modélisant l'absorption d'un atome isolé $\mu_0(E)$. A gauche, ligne de base de type spline, pondérée par k^3. A droite, signal EXAFS final.*

II.4.6.e Analyses des spectres EXAFS

- Fit couche par couche

Les transformées de Fourier ont été calculées dans l'espace des k entre k = 2 et k = 13-15 Å^{-1} en utilisant la fenêtre de Kaiser-Bessel, avec un poids de 2.5 Å^{-1} (Manceau et Combes., 1988). Les fits ont été effectués dans l'espace des k grâce à une méthode des moindres carrés, à l'aide d'un algorithme de minimisation de type Levenberg-Marquard. Un formalisme d'onde plane a été utilisé (Teo., 1986).

Les fonctions de phase et d'amplitude de rétrodiffusion du photoélectron pour différentes paires de fer (Fe-O, Fe-Fe, Fe-Al, Fe-Si) et de l'arsenic (As-O, As-Fe, As-As, As-Al) ainsi que des diffusions multiples du fer (Fe-Fe-Fe, Fe-O-O) et d'arsenic (As-O-O) ont été calculés par méthode ab-initio, en utilisant un formalisme d'ondes courbes, grâce au programme FEFF8 (Ankudinov et al., 1998). Les fonctions au seuil K de Fe ont été extraites de la structure de la goethite (Forsyth et al., 1968). Les fonctions au seuil K de As ont été extraites de la structure de la scorodite (Kitahama et al., 1975) pour As(V), et de la structure de la tooelite (Morin et al., 2007) pour As(III). Les fits ont été réalisés en minimisant la somme des carrés des erreurs entre les $k^3\chi(k)$ calculé et expérimental. Cependant la qualité du fit a été estimée en calculant la somme des carrés des erreurs sur les transformées de Fourier, pondérée par un terme prenant en compte le nombre de paramètres ajustés :

$$\chi^2_{\mathrm{FT}} = \frac{N_{\mathrm{ind}}}{(N_{\mathrm{ind}} - p)n} \sum_{i=1}^{n} (\mathrm{FT}_{\mathrm{exptl}_i} - \mathrm{FT}_{\mathrm{calcd}_i})^2$$

Où $N_{ind} = (2\Delta k \Delta R)/\pi$ représente le nombre total de paramètres indépendant (Teo., 1986), *p* le nombre de paramètres fittés, et *n* le nombre de points dans le spectre. $||FT||_{exp}$ et $||FT||_{calc}$ est l'amplitude de Transforme Fourier expérimental et théorétique dans l'espèce R (0-8 Å).

Nous avons utilisé un seul facteur de Debye-Waller pour les deux chemins Fe-O. Pour tous les chemins correspondant aux deuxièmes voisins Fe-Fe et au delà, nous avons utilisé aussi un seul facteur de Debye-Waller. Au vu de la forte corrélation entre nombre de voisins *N* et facteur de Debye-Waller σ (Å), cela nous a semblé une bonne approche pour essayer d'obtenir des ratios « corrects » entre les différents nombres de voisins Fe-Fe.

Un seul paramètre ΔE_0 a été affiné pour chaque échantillon et il a été utilisé pour tous les chemins. Enfin, nous avons choisi de garder le paramètre S_0^2 à 1.

Les fits des spectres pour tous les échantillons étudiés sont disponibles dans les Supporting Informations de l'article Adra et al. (2013).

- Fit par Combinaison linéaires (LCF)

Les spectres EXAFS des échantillons, après extraction, ont été simulés aussi par combinaison linéaire de plusieurs références à l'aide du programme Linfit dans l'espace *k* (2 -15 $Å^{-1}$) qui est fondé sur la méthode des « moindres carrés » en utilisant un algorithme de minimisation de Levenberg-Marquardt. La qualité du fit est estimée à l'aide du facteur R : la différence mathématique entre le spectre expérimental et le spectre combiné.

$$R_f = [\sum(k^3\chi(k)_{exp})^2 - (k^3\chi(k)_{calc})^2]/\sum(k^3\chi(k)_{exp})^2$$

Chaque composante minéralogique contribue au signal EXAFS de l'échantillon global, de façon proportionnelle à sa concentration. En d'autres termes, chaque spectre EXAFS d'un échantillon doit pouvoir être décomposé en une combinaison linéaire de spectres EXAFS de composés de référence correspondant à chaque phase (Figure II-11).

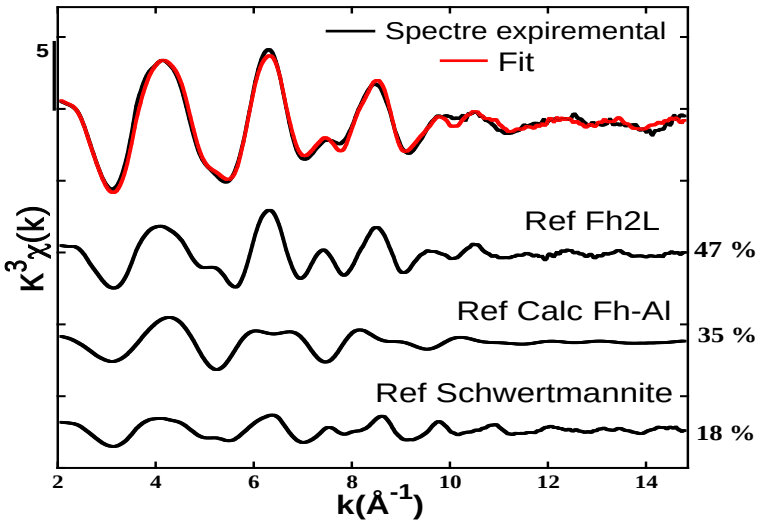


Figure II-11 *Illustration du principe de la décomposition linéaire par moindres carrés d'un spectre expérimental, ici échantillon de sédiments de la rivière Amous (C+60m mars), avec trois composés modèles de référence. Le résultat de la décomposition linéaire est en rouge. Pour les trois références utilisées, les contributions respectives à la modélisation du spectre EXAFS de l'échantillon naturel sont notées à droite.*

Pour ce travail, une dizaine de références ont été testées, et les références finales utilisées pour les modélisations sont les suivantes : Ferrihydrite 2 lignes (Fh2L) (Maillot et al., 2011) ; schwermannite 510B (Bigham et al., 1990), Si-ferrihydrite (Fh-Si) ; ferrhydrite alumineuse (spectre théorique Calc Fh-Al) ; et schwertmannite alumineuse (spectre théorique Calc Schw-Al). Les deux spectres théoriques de Calc_Fh-Al et Calc_Schw-Al ont été utilisés dans la procédure de LCF afin de prendre en compte la présence éventuelle de l'aluminium dans la structure de la ferrihydrite. Le spectre théorique au seuil K de fer appelé (Calc_Fh-Al) a été calculé en utilisant le fit couche par couche avec les mêmes paramètres (R, N, σ, ΔE_0) obtenu pour le premiér et le deuxième voisin pour Fh2L (Figure II-12.a) (Maillot et al., 2011), et en remplaçant le deuxième voisin Fe par Al (Voir chapitre III ,Tableau SI-5) où l'atome de fer absorbeur n'a que l'aluminium comme voisin (Figure II-12.b). Pour le spectre théorique de schwertmannite (Calc_Schw-Al), on a suivi la même procédure (au–dessus) pour la calculer en utilisant le spectre de schwertmanite de Bigham et al. (1990).

Dans le cadre de la présente étude, la sensibilité choisie dans la modélisation est que toutes les références présentant une contribution inférieure à 5 % dans les combinaisons linéaires ont été exclues. Cela peut nuire aux critères de qualités de la modélisation mais il est en général difficile de prouver par EXAFS qu'une espèce est présente si sa contribution est inférieure à 10 %.

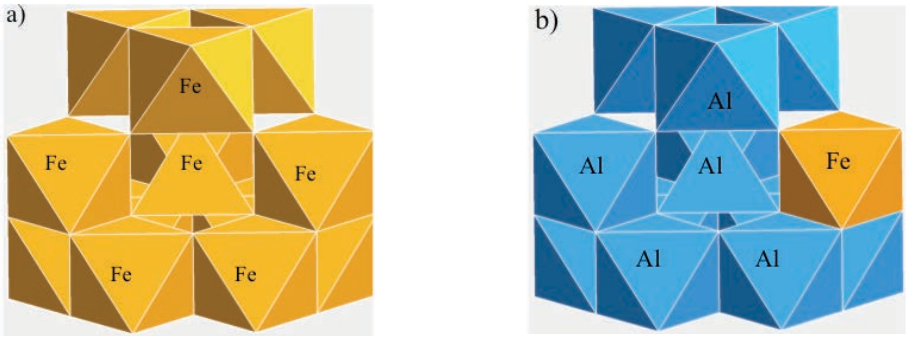


Figure II-12. *Illustration du principe de calcul des spectre théoriques, a) la structure de ferrihydrite (Maillot et al., 2011), b) la structure de Calc_Fh-Al.*

Chapitre III

Arsenic Scavenging by Aluminum Substituted Ferrihydrites in a Circumneutral pH River Impacted by Acid Mine Drainage

III. Arsenic Scavenging by Aluminum Substituted Ferrihydrites in a Circumneutral pH River Impacted by Acid Mine Drainage

Intérêt et résumé de l'étude

Au pied de la digue de rétention du stock de déchets de l'ancienne mine de plomb-zinc de Carnoulès (Gard, France), coule le ruisseau minier du Reigous. Ces eaux, acides ($2 < pH < 4$), sont riches en fer ([Fe] = 0,5 - 1 g/L) et en arsenic ([As] = 100 - 350 mg/L). Environ 1500 m après sa source, le Reigous se jette dans la rivière Amous. En aval de la confluence Reigous-Amous, la concentration de l'arsenic dissous diminue drastiquement. Cette diminution peut être due à la dilution des eaux du Reigous avec celles de la rivière Amous, ainsi qu'au changement brutal des conditions physico-chimiques du milieu. En effet, le pH de l'ordre de 6 à 8 favorise la précipitation d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, qui sont reconnus pour avoir une forte capacité de piégeage de l'arsenic.

Afin de comprendre les processus géochimiques mis en jeu dans le piégeage de l'arsenic, il est primordial de bien caractériser le comportement géochimique des éléments chimiques majeurs du système, ainsi que les diverses phases minéralogiques qui leurs sont associées. Casiot et al. (2005) ont démontré que la phase principale qui constitue les sédiments de la rivière Amous, en aval de la confluence Reigous-Amous, est la ferrihydrite (Fh, $5Fe_2O_3.8H_2O$) à pH >5. Cependant, aucune étude n'a encore été réalisé sur le comportement géochimique de l'aluminium au sein de ces sédiments. Cet autre élément majeur du système (> 10 pds% Al_2O_3) pourrait fortement influencer le piégeage de l'arsenic. L'aluminium est-il incorporé dans la structure de la ferrihydrite ? Et/ou précipite t-il sous la forme de phases alumineuses ?

Dans ce chapitre, des études plus approfondies, à partir d'observations au MET et d'analyses EXAFS au seuil K de Fe, ont été menées afin de localiser l'aluminium dans ces échantillons, et identifier la structure de la ferrihydrite naturelle après la confluence, en comparant avec des Fh synthétiques riches en aluminium. Ensuite, les analyses EXAFS au seuil K de l'arsenic ont été effectuées afin d'évaluer la spéciation de l'arsenic dans ces échantillons.

Nos résultats montrent que la ferrihydrite est la phase majoritaire formée au cours de la neutralisation des eaux du ruisseau minier du Reigous, et jusqu'à 25-30 ± 10 mol% Al est substitué à Fe dans la structure de ces Fh. Les Fh alumineuses synthétisées sont moins substituées en aluminium (14 à 20 ± 5 mol% Al).

Enfin, les données EXAFS au seuil K de l'arsenic montre qu'une fraction de As(V) forme des complexes d'adsorption bidentates sur la Fh alumineuse et sur les Fh non-alumineuses naturelles et synthétiques.

Arsenic Scavenging by Aluminum-Substituted Ferrihydrites in a Circumneutral pH River Impacted by Acid Mine Drainage

Areej Adra[1], Guillaume Morin [1*], Georges Ona-Nguema[1], Nicolas Menguy[1], Fabien Maillot[1,3], Corinne Casiot [2], Odile Bruneel [2], Sophie Lebrun [1], Farid Juillot[1], Jessica Brest[1]

[1] Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC)
UMR CNRS 7590, UPMC, UR IRD 206, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

[2] Laboratoire HydroSciences Montpellier, UMR 5569 CNRS-IRD-UM1&2, Université Montpellier 2, Place E. Bataillon, CC MSE, 34095 Montpellier cedex 05, France

[3] Department of Earth and Planetary Sciences, Washington University, St. Louis, Missouri 63130, USA

*Corresponding Author: guillaume.morin@impmc.upmc.fr

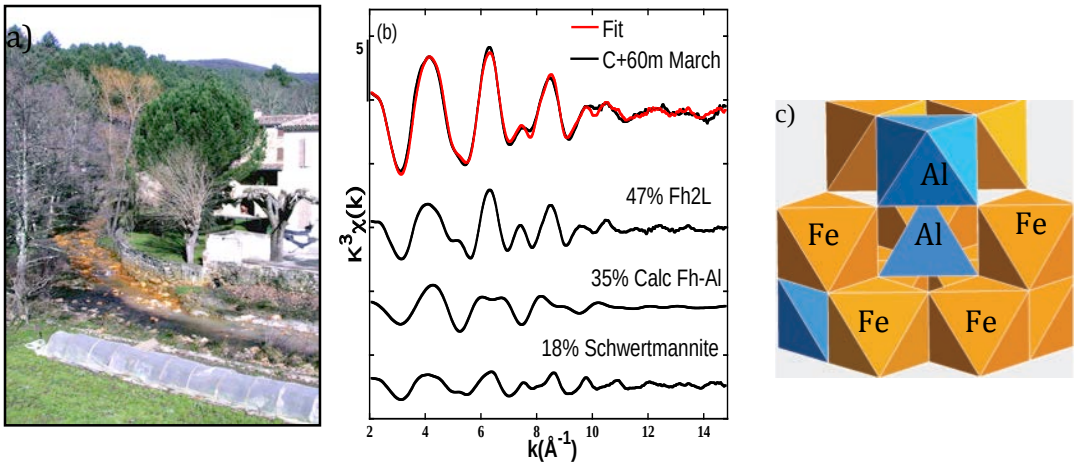
Cette partie est extraite de Environmental Science and Technology.

Environ. Sci. Technol. 2013, 47, 12784−12792

ABSTRACT

Ferrihydrite (Fh) is a nanocrystalline ferric oxyhydroxide involved in the retention of pollutants in natural systems and in water-treatment processes. The status and properties of major chemical impurities in natural Fh is however still scarcely documented. Here we investigated the structure of aluminum-rich Fh, and their role in arsenic scavenging in river-bed sediments from a circumneutral river (pH 6-7) impacted by an arsenic-rich acid mine drainage (AMD). Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy at the Fe K-edge shows that Fh is the predominant mineral phase forming after neutralization of the AMD, in association with minor amount of schwertmannite transported from the AMD. TEM-EDXS elemental mapping and SEM-EDXS analyses combined with EXAFS analysis indicates that Al^{3+} substitutes for Fe^{3+} ions into the Fh structure in the natural sediment samples, with local aluminum concentration within the 25-30 ± 10 mol %Al range. Synthetic aluminous Fh prepared in the present study are found to be less Al-substituted (14–20 ± 5 mol %Al). Finally, EXAFS analysis at the arsenic K-edge indicates that As(V) form similar inner-sphere surface complexes on the natural and synthetic Al-substituted Fh studied. Our results provide direct evidences for the scavenging of arsenic by natural Al-Fh, which emphasize the possible implication of such material for scavenging pollutants in natural or engineered systems.

TOC Art



III.1. INTRODUCTION

Arsenic is a toxic element to humans and other living organisms. It can enter terrestrial and aquatic environments via both natural pathways, such as weathering of rocks and volcanic activity, and anthropic pathways such as industrial and mining activities (Smedley et al., 2002). In oxidizing Earth's surface environments, retention of the prevalent inorganic arsenic species is often controlled by adsorption to, or coprecipitation with, iron (oxy)hydroxides such as ferrihydrite (Morin et al., 2006). Ferrihydrite (Fh) is a poorly ordered nanocrystalline Fe(III)-oxyhydroxide with a local structure generally accepted as being related to δ-Keggin cluster geometry containing 20-30% of tetrahedrally coordinated Fe^{3+} (Michel et al., 2007, 2010 ; Maillot et al., 2011;Guyodo et al., 2012). Because of its large specific surface area (>200 m^2/g) and high reactivity (Cornell and Schwertmann., 2003), Fh plays an important role in the sequestration of inorganic pollutants such as arsenic (Morin et al., 2006; Dixit et al., 2003). In soils and surface waters, iron (oxyhydr)oxides are often aluminum-substituted. The extent of Al for Fe substitution can reach 33 mol% in natural (Fitzpatrick and Schwertmann., 1982; Schwertmann and Carlson., 1994) and synthetic (Thiel., 1963) goethite, while it does not exceed 16 mol% in synthetic hematite (Schwertmann and Fitzpatrick., 1979; Da costa et al.,2002). Aluminum incorporation in ferrihydrite was proposed by Chadwick et al. (Chadwick et al.,1986) on the basis of Mössbauer analysis and the presence of aluminum has been shown to influence the stability of hydrous ferric oxides by retarding their transformation to more crystalline phases (Cornell and Schwertmann., 2003; Chadwick et al.,1986). Aluminum was also found to influence the surface properties of hydrous ferric oxides, and their ability to scavenge pollutants such as arsenic (Masue et al., 2007; Jain et al., 2009). However, the actual structure of the synthetic Al:Fe precipitates investigated in these latter laboratory studies was not firmly identified as aluminous ferrihydrite. Recently, Al^{3+} for Fe^{3+} substitution in ferrihydrite was demonstrated for synthetic samples by Cismasu et al. (Cismasu et al., 2012), based on Pair Distribution Function analysis of synchrotron X-ray scattering data, Transmission Electron Microscopy and ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance. Nevertheless, little is known on the occurrence, stability and reactivity of Al-Fh in natural environments. The occurrence of natural Al-rich ferrihydrite has been scarcely reported (Cismasu et al., 2011), as well as pollutant scavenging by such phases in natural or impacted systems (Burgos et al., 2011). Hence, better knowledge of the structure of natural Al-bearing ferrihydrite is essential for better evaluating the stability and reactivity of such phase in the environment.

The objectives of the present study were (i) to determine the local structure of naturally Al-bearing ferrihydrites formed in the Amous River downstream of the Carnoulès AMD by Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectroscopy at the Fe K-edge, (ii) to investigate the

mechanism of arsenic uptake by these natural mineral phases using EXAFS spectroscopy at the As K-edge.

III.2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL

III.2.1. Field samples

Arsenic contaminated sediments were sampled in the bed of the Amous River, Gard, France, downstream of its confluence with the acidic Reigous creek, which is heavily contaminated by the Carnoulès AMD (Supporting Information (SI) Figure SI-1)(Morin and Calas., 2006; Casiot et al., 2005; Egal et al., 2010). In the downstream section of the Reigous Creek and down to its confluence with the pristine Amous River, As(III) and As(V) are scavenged by As-rich schwertmannite, whose crystallinity is strongly affected by arsenate content (Egal et al., 2010; Maillot et al., 2013). The dissolved arsenic concentration in the Reigous Creek at this location ranges between 0.1 and 5 mg/L, depending on the season (Casiot et al., 2005), and the pH values range from 3 to 4 (SI Table SI-1). Within the first meters downstream of the confluence between the acid Reigous and the pristine Amous River, the pH value rises to 6 and the dissolved arsenic concentration decreases below 1.5 mg/L (SI Table SI-2), which might be attributed to dilution by the Amous River water as well as to sorption onto newly formed Al- and Fe-bearing hydrated gels identified as ferrihydrite in a previous study (Casiot et al., 2005). Sediments samples were collected in the Reigous Creek (C-3m) and in the Amous River bed at various distances downstream from the confluence (C) with the Reigous Creek (C+3m, C+20m, C+60m, and C+1200m) (SI Figure SI-1). They mostly consist of fine ocre-brown ferrihydrite-like material in mixture with sand and silt (Casiot et al., 2005). Sampling was repeated at two different periods (March 2003 and May 2003) in order to take into account for seasonal variations of the hydrological conditions under Mediterranean climate. After sampling, finely divided material was separated from the sand impurities by wet sieving through a 200 and 50µm mesh in the Amous water. No color change from the initial ocre-brown color was observed after sampling, sieving and air drying of the sediments, which suggests that the sediments were in oxic conditions. Dry solid samples were stored under dry atmosphere prior to chemical, mineralogical and spectroscopic analyses.

III.2.2. Synthetic Al-free and Al-bearing coprecipitated ferrihydrite samples

Al-free 2-Line ferrihydrite sample (Fh2L) was prepared by neutralizing a 0.2 M ferric nitrate solution with 1 M KOH to a pH value of 7-8 (Schwertmann and Cornell., 1991). Al-bearing Ferrihydrite samples were prepared using a similar protocol but using various Al/Fe molar ratios in the starting solutions: 0.30, 0.51, 0.64 and 0.87. Starting solutions were prepared by mixing

$Fe(NO_3)_3.9H_2O$ and $Al(NO_3)_3.9H_2O$ solutions in appropriate ratios with a total Al+Fe concentration of 0.2 M. Mixed solutions were neutralized to pH 7-8 using 1 M NaOH under vigorous stirring during 30 minutes. For the preparation of silicate-rich ferrihydrite, 4.04g $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ were poured into 100 ml of 0.04 M sodium metasilicate solution (Si/Fe= 0.8). The solution was then neutralized to pH 7.5 using 1 M KOH under vigorous stirring. All suspensions were immediately centrifuged after pH neutralization and the solids were washed twice with milli-Q water before vacuum drying. The Al-free ferrihydrite sample is referred to as Fh2L. The Al-ferrihydrite samples are referred to as Fh-Al_0.28, Fh-Al_0.44, Fh-Al_0.64, Fh-Al_0.85, according to their Al/Fe molar ratio determined using SEM-EDX analyses. The Si-rich Ferrihydrite is referred to as Fh-Si and is expected to have a solid Si/Fe molar ratio of ~0.6 according to the composition previously reported for a similar HFO-Si sample, i.e. Si/Fe = 0.75 molar ratio in solution giving Si/Fe = 0.56 molar ratio in the solid (Voegelin et al., 2010).

III.2.3. Arsenic sorption experiments

For comparison with field samples, arsenate sorption experiments were carried out using three of the synthetic ferrihydrite samples described in the previous section (Fh2L, Fh-Al_0.28 and Fh-Al_0.64) at pH value of 6 and at an ionic strength of 0.1M NaCl. Arsenic surface coverage was 1.0 $\mu mol.m^{-2}$ for all samples with specific surface areas of 233, 209 and 198 m^2/g for Al-free Fh2L, Fh-Al_0.28 and Fh-Al_0.64, respectively. (See SI for details on these sorption experiments).

III.2.4. Analytical Methods

Natural and synthetic samples were analyzed for chemical and mineralogical compositions using Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS), and using Powder X-ray diffraction (XRD). Corresponding analytical procedures are reported in SI.

III.2.5. EXAFS Data Collection and Analysis

Iron K-edge EXAFS data for the March and May 2003 sediment field samples were recorded at 77K in transmission detection mode at the XAFS beamline (ELETTRA, Italy). The Fe K-edge spectrum of the pure Fh2L sample (Maillot et al., 2011), and of the synthetic reference schwertmannite sample were recorded at 10K in transmission detection mode at the D44 beamline (LURE, France) and at the SAMBA beamline (SOLEIL, France) for the Fh-Si sample.

Fe K-edge EXAFS for the synthetic Al-ferrihydrite samples were recorded at 10K in transmission

detection mode at the BM30B-FAME beamline (ESRF, France). Arsenic K-edge EXAFS spectra of the natural samples were recorded at the same beamline at 10K in fluorescence detection mode using a 30 elements Ge array detector. X-ray absorption spectra were merged and normalized using the Athena program (Ravel and Newville., 2005) and EXAFS data were extracted using the XAFS program (Winterer., 1997). Fe and As K-edge $k^3\chi(k)$ EXAFS functions were least-squares fit using theoretical phase and amplitude function calculated with the Feff8 code (Ankudinov et al., 1998). This shell-by-shell least squares fitting was performed using previously reported procedures detailed in the SI (Maillot et al., 2011, 2013; Hohmann et al., 2011). In addition to shell-by-shell fitting analysis, EXAFS data at the Fe K-edge were analyzed using a Linear Combination Fit (LCF) procedure. For this purpose, we used a set of EXAFS spectra of relevant model compounds, including synthetic Fh2L, synthetic Si-Ferrihydrite (Fh-Si) and synthetic goethite (Maillot et al., 2011) as well as biogenic schwertmannite sample 510B (Bigham et al., 1990). Additional simulated reference spectra (calculated Fh-Al and calculated Schw-Al) were used in the LCF procedure to take into account for possible Al substitution in theses mineral phases, as detailed in (SI Table SI-5 and Figure SI-11). LCF components with contributions lower than 5% were considered as non significant (Cancès et al., 2005). Adding an overall Debye-Waller factor to fit the spectra recorded at 77K using model compounds spectra recorded at 10K did not improve the fit and yields fit results within the estimated error of ± 20% on fitting components. Both least squares shell-by-shell fits and LCF fits were performed in *k*-space.

III.3. RESULTS

III.3.1. Mineralogy and Chemistry of the Amous River sediments

XRD patterns of the sediments collected in March and May 2003 are displayed in Figure III-1, and indicate that these samples mainly consist of poorly ordered nanocrystalline or amorphous phases. At 3 m upstream from the confluence, the Reigous Creek sediments consist of As-bearing schwertmannite (Table III-1)(Casiot et al., 2005; Maillot et al., 2013). At 3m downstream from the confluence with the Reigous creek, schwertmannite is still observed in the Amous River sediments in mixture with a poorly ordered phase. Schwertmannite is especially observed in the C+3m March sample and, to a lower extent in the C+3m May sample. At 20m and 60m downstream from the confluence, whatever the season, schwertmannite is not observed. The XRD pattern is dominated by a ferrihydrite-like phase characterized by two broad peaks at 2θ=36-42° and 2θ=68-72°, which is accompanied by minor detrital minerals including quartz, calcite and trace amounts of clay minerals. At 1200m downstream from the confluence, a similar mineralogy is observed with larger amounts of quartz and calcite. The chemical composition of all sediment samples studied is

dominated by iron, and to a lesser extent, by aluminum, silica, sulfate and arsenic. Aluminum concentrations in the Amous River sediments in the C+3m samples, are within the range 7-16 wt% Al_2O_3, and are thus significantly larger than in the Reigous Creek sediments (0.1-1.5 wt% Al_2O_3 in the C-3m samples (SI Table SI-1). Accordingly the molar Al/Fe ratios increase from the Reigous Creek sediments (Al/Fe = 0.00-0.04 in C-3m samples) to the Amous River sediments (Al/Fe =0.21-0.64 in March and May samples) (SI Table SI-1). However, the major part of the aluminum appears to be associated to the poorly ordered mineral phases, especially in the C+60m March and C+3m May samples, for which no ancillary crystalline phases are observed. In parallel with this increase of the Al content in the solid phase, the dissolved Al concentration drastically decreases from the Reigous Creek to the Amous River (SI Table SI-2). These results indicate that aqueous Al^{3+} in the acidic Reigous Creek water precipitates in the Amous River, in relation with a rapid pH increase from 3-4 to about 6 within the first few meters downstream from the confluence. This rapid pH increase leads to massive precipitation of poorly ordered Fh-like material, due to rapid oxidation of Fe(II) to Fe(III) at circumneutral pH (Cornel and Schwertmann., 2003) and subsequent oversaturation ($[Fe]_{aq}$ = 0.7 – 59.6 mg/L; SI Table SI-2) with respect to ferric oxyhydroxides (Cornel and Schwertmann., 2003; Casiot et al., 2005). Simultaneous precipitation of Al(III) upon precipitation of a Fh-like mineral observed by XRD within the first meters after the confluence could thus suggest the formation of Al-bearing Fh in the Amous River.

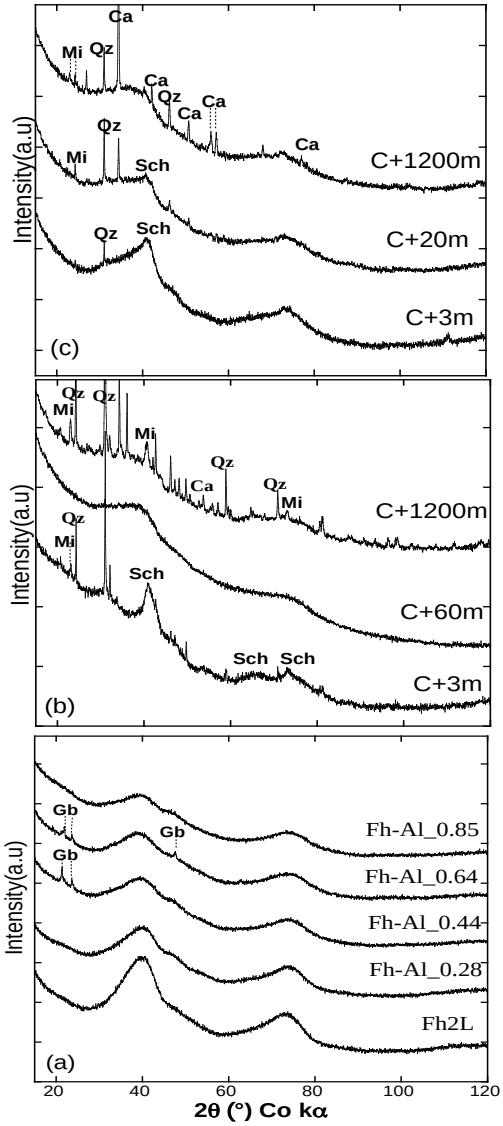


Figure III-1. *Powder XRD patterns of (a) synthetic Al-Fh samples and of sediment samples from the Amous River collected in (b) March 2003 and (c) May 2003. Sch: schwertmannite, Fh: ferrihydrite, Qz: quartz, Ca: calcite, Mi: micas, Gb: gibbsite. Note the change in the XRD pattern of the synthetic ferrihydrites with increasing Al content.*

Table III-1. *Mineralogical compositions of the natural and synthetic samples studied and chemical compositions of the ferrihydrite component determined from SEM-EDXS analyses. Data are reported as molar ratio. Schw: Schwertmannite, Fh: Ferrihydrite, Mi: Mica, Qz: Quartz, Ca: Calcite and Gb: Gibbsite. Full chemical compositions of the bulk samples are reported in Table SI-1.*

Samples	pH	Mineralogy	S/Fe SEM-EDX	As/Fe SEM-EDX	Si/Fe SEM-EDX	Al/Fe SEM-EDX
March Sediments						
C-3m	3.4	Schw	-	-	-	-
C+3m	6.3	Fh + Schw.	0.14(3)	0.09(2)	0.05(1)	0.32(3)
C+60m	7.3	Fh + Qz.	0.02(1)	0.07(1)	0.13(6)	0.53(8)
C+1200m	7.8	Fh + Qz + Ca+Mi	0.02(1)	0.06(2)	0.28(4)	0.34(7)
May sediments						
C-3m	4.9	Schw	-	-	-	-
C+3m	-	Fh + Schw	0.02(1)	0.09(3)	0.21(7)	0.25(7)
C+20m	7.4	Fh + Qz + Ca	0.03(2)	0.07(1)	0.14(4)	0.36(1)
C+1200m	8.1	Fh + Qz + Ca+Mi	0.01(1)	0.06(1)	0.28(5)	0.43(5)
Synthetic Fh						
Fh2L	7.8[a]	Fh	-	-	-	0
Fh-Al_0.28	7.4[a]	Fh	-	-	-	0.28(4)
Fh-Al_0.44	7.4[a]	Fh + Gb	-	-	-	0.44(3)
Fh-Al_0.64	7.6[a]	Fh + Gb	-	-	-	0.64(5)
Fh-Al_0.85	7.6[a]	Fh + Gb	-	-	-	0.85(5)

‘ - ‘: not determined; (a) final synthesis pH .

III.3.2. Mineralogy and chemistry of the natural and synthetic aluminous ferrihydrite studied

The presence of Al as a major impurity in the Fhs from the Amous river sediments is confirmed by the homogeneous distribution of Fe and Al at the nano-scale, as observed using TEM-EDXS mapping (Figure III-2 and SI Figures SI 2-5). Elemental maps also show the presence of Si as minor impurity in Fh for samples March C+60m (Figure III-2) and May C+20m (SI Figures SI-3). The Si content is higher in the May C+1200 sample, besides detrital silicate minerals that were also observed by XRD (SI Figure SI-5). The presence of S is also evidenced in the March C+3m sample (SI Figure SI-2), which is consistent with the mixture of Fh and schwertmannite observed by XRD. These observations are confirmed by SEM-EDX analyses of the Fh component in the samples studied, which are reported in Table III-1.

The typical powder XRD pattern of the poorly ordered phase sampled in the Amous River (e.g. C+60m March; Figure III-1b) compares well with those of synthetic Al-bearing ferrihydrite samples, which are characterized by a shoulder at the high angle side of the broad peak at 2θ=36-

42° (Figure III-1a). At high Al/Fe ratio (Al/Fe ≥ 0.44), the formation of minor amount of gibbsite in mixture with Fh is observed in the synthetic samples, while for the sediment samples, gibbsite is not detected (Figure III-1).

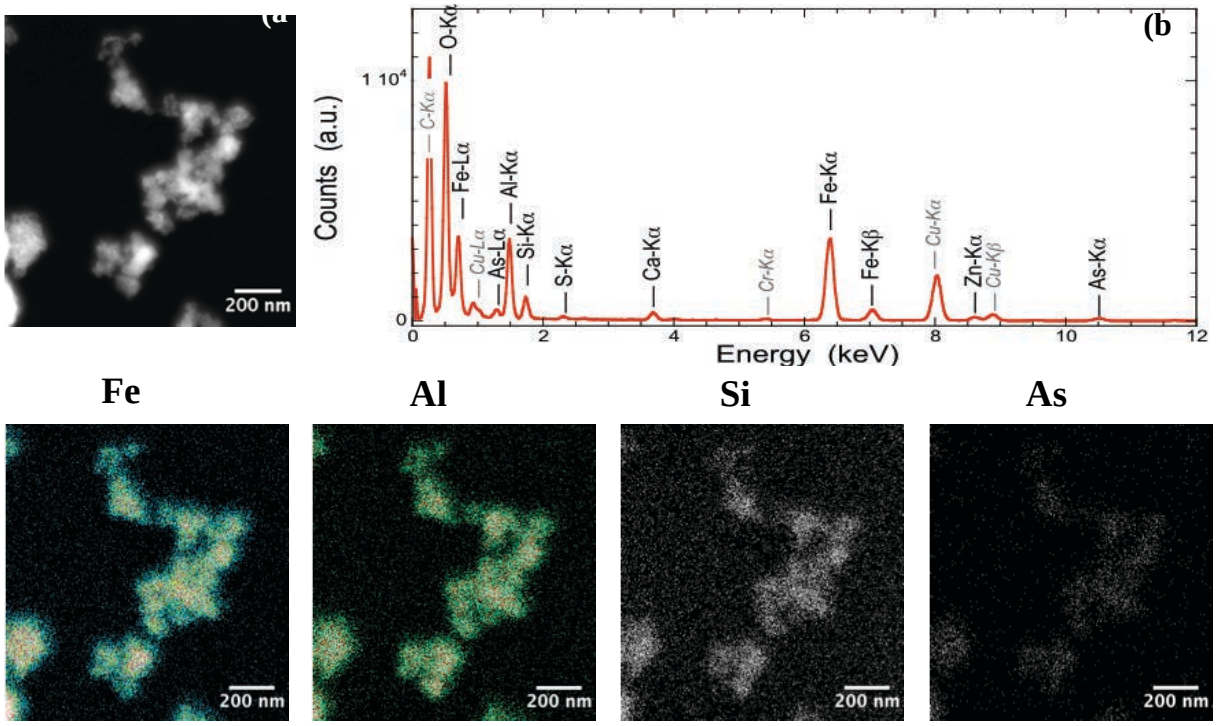


***Figure III-2**: Transmission Electron Microscopy elemental maps of a Ferrihydrite aggregate (sample C+60m March), showing compositional homogeneity in Fe, Al, Si and As (a) STEM-HAADF image, (b) XEDS spectrum corresponding to the area observed.*

III.3.3. Fe K-edge EXAFS spectroscopy analysis

Thorough inspection of EXAFS spectra for the natural (SI Figures SI-6 and SI-8) and synthetic (SI Figure SI-7) ferrihydrite samples indicates that the presence of aluminum influences the EXAFS signal, especially by decreasing the amplitude of the second neighbor shell around Fe in the Fourier Transform, with respect to pure ferrihydrite. This trend was confirmed by shell-by-shell analysis of the EXAFS data as detailed in SI (Tables SI-3 and SI-4). However, fitting solutions with Fe-Al paths were found to be not reliable for interpreting the EXAFS data of our natural (SI Figure SI-9) and synthetic Al-bearing Fh. Indeed, similar solutions including Fe-Al paths can fit the spectrum for Al-free ferrihydrite as shown in the SI (Figure SI-10), which precludes the use of such combination of shells to evaluate the occurrence of Al neighbors. Consequently, we implemented another approach based on linear combination fitting using end-member spectra, as discussed below.

The Fe K-edge EXAFS data of synthetic and natural samples studied were analyzed using a Linear

Combination Fitting (LCF) procedure over the 2–15 $Å^{-1}$ *k*-range. Model compound EXAFS spectra used for these fits (SI Figure SI-11, Table SI-5) included experimental spectra of Al-free 2-line ferrihydrite (Fh2L) (Maillot et al., 2011) and Al-free schwertmannite (Bigham et al., 1990), Si-rich ferrihydrite (Fh-Si) as well as theoretical spectra calculated for hypothetical aluminous end-members of 2-line ferrihydrite (Calc_Fh-Al) and schwertmannite (Calc_Schw-Al). These theoretical spectra were used in the LCF procedure in order to take into account for the possible presence of aluminum replacing iron in the ferrihydrite or schwertmannite structures (SI Figure SI-11). For ferrihydrite, this theoretical Fe K-edge spectrum referred to as (Calc_Fh-Al) was calculated using the EXAFS shell-by-shell fit parameters (*R*, *N*, σ, $\Delta E0$) obtained for the first and second neighbor shells for Al-free Fh2L (SI Table SI-5; (Maillot et al., 2011)), and replacing the second neighbor Fe atoms by Al atoms. This calculated spectrum was then used as proxy for Fe atoms incorporated in a hypothetical pure Al-ferrihydrite pole. A similar procedure was used to calculate the theoretical Fe K-edge spectrum for Fe atoms incorporated in a hypothetical Al-Schwertmannite pole (Calc_Schw_Al) using the shell-by-shell fit parameters reported in Table SI-5 (Maillot et al., 2013). The whole set of Fe K-edge EXAFS data for all natural and synthetic Fh samples studied was successfully fit using these model compound spectra, which indicates that all samples studied consisted dominantly of aluminum substituted ferrihydrite. Examples of LCF analysis of Fe K-edge EXAFS data for the Amous sediment and for synthetic Al-ferrihydrite samples are displayed in Figure III-3. LCF fits for all natural and synthetic samples studied are displayed in SI Figures SI-12 and SI-13, respectively. Corresponding proportions of the fitting components are given in SI Table SI-6 and Figure III-4. Synthetic aluminous Fh samples were fit using Fh2L (Fe end-member) and calculated Fh-Al (Al end-member) as model compounds, with respective proportions of 83-92% and 15-21%. The Amous River sediment samples were fit with 29-53% Fh2L, 14-39% Fh-Al, 17-37% Fh-Si and 11-26% of an additional schwertmannite component. The C+3m March sample exhibits a high proportion of the schwertmannite component (56%), which is consistent with XRD data (Figure III-1), and chemical data (S/Fe = 0.14 in Table III-1; SI Figure SI-2). For synthetic Al-Fh and natural samples, poor fit solutions were obtained without the Fh-Al (Al end member) component as illustrated in the SI (Figure SI-14 and SI-16).

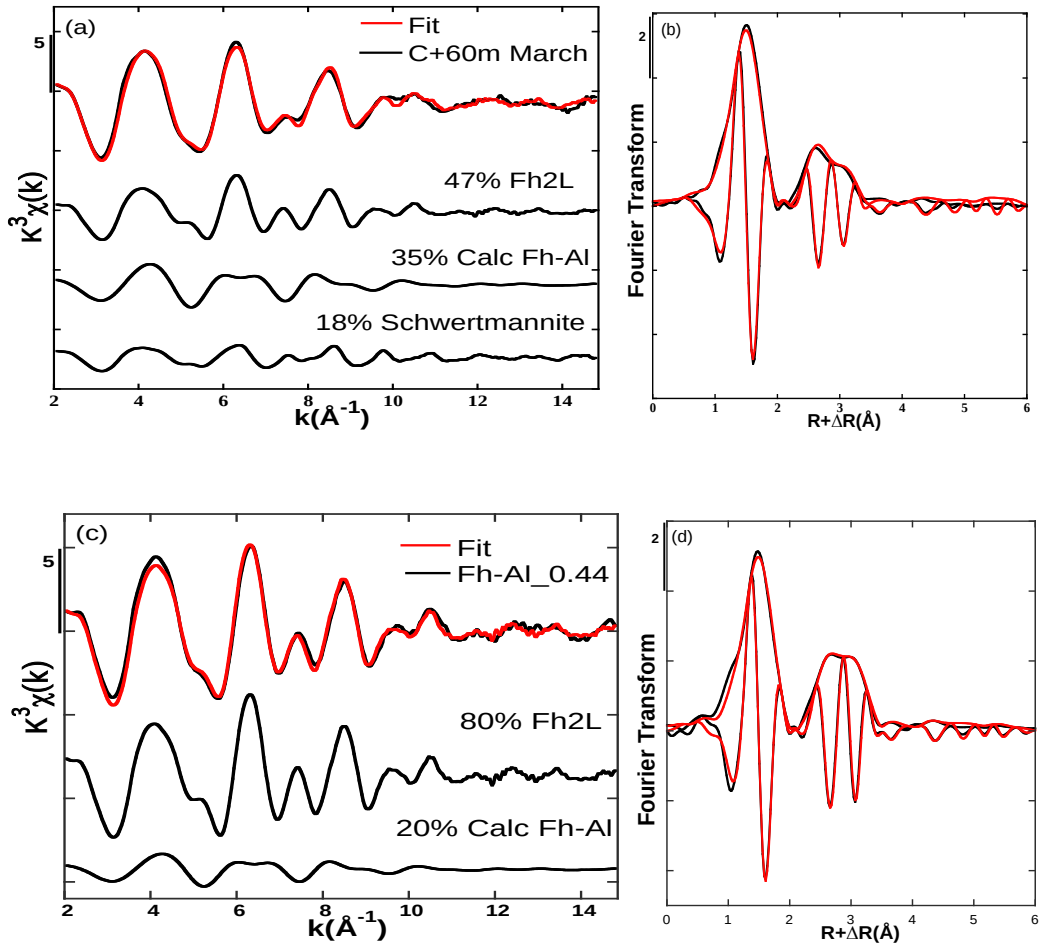


Figure III-3. *Examples of linear combination fits (LCF) of Fe K-edge EXAFS spectra for a sediment sample (C+60m March) from the Amous River (a) and for a synthetic Al-Fh sample (Fh-Al0.44) (c). Model compound spectra used in these LCF include: synthetic Al-free 2-Lines ferrihydrite (Fh2L), pure natural schwertmannite and a calculated spectrum for Fe in an ideal aluminous ferrihydrite end-member (Calc Fh-Al). Fourier transforms of the experimental and calculated spectra are shown in (b) and (d).*

For the natural samples, replacing the schwertmannite component by a goethite or akaganeite component yielded comparable or lower quality fits (SI Figure SI-18). The occurrence of an akaganeite component cannot however be excluded because of the similarity in the local structure of these minerals (Fernandez-Martinez et al., 2010). In contrast, the presence of significant amount of goethite can be ruled out since this mineral phase is not observed in XRD data (Figure III-1). The occurrence of a schwertmannite/akaganeite (schw/aka) largely explains the peculiar shape of the FT for the natural samples studied, with lower intensity of the ~3.45 Å peak compared to the ~3.00 Å peak. Indeed, LCF fits without this schw/aka component yield virtually equal intensities for these two peaks, as expected for Al-free ferrihydrite (SI Figure SI-14 a,b) (Maillot et al., 2011). Finally, replacing the Fh-Al component by a Fh-Si component yields poor fits (SI Figure SI-15). However, adding this fourth component to the Fh2L, Fh-Al and Schw improves the fit for the May

samples and the March C+1200m sample, but not for the March C+3m and C+60m samples (SI Figure SI-14 e,f).

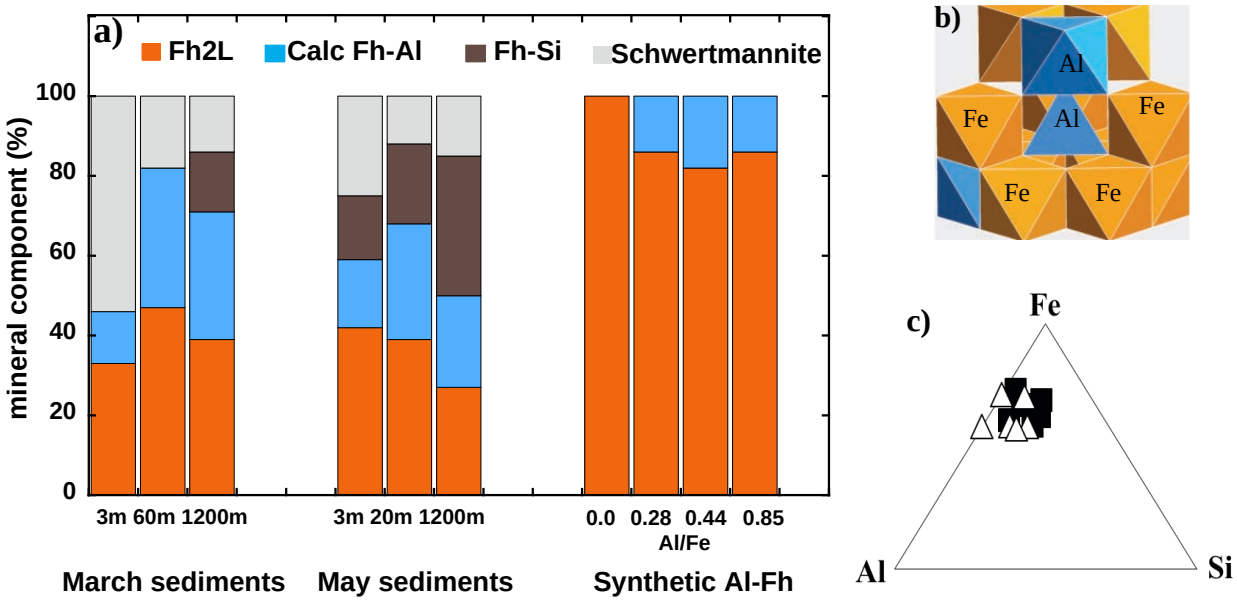


Figure III-4. *Normalized proportions of mineral components determined by LCF analysis of Fe K-edge EXAFS spectra for the Amous River sediments samples from March2003 and May 2003, and for synthetic Al-free and Al-bearing ferrihydrite samples (Syn Fh-Al). (a) Model compound spectra used in these LCF include: synthetic 2-Lines ferrihydrite (Fh2L), synthetic Si-rich ferrihydrite Fh-Si (Fh-Si), synthetic schwertmannite (Hohmann et al., 2011), and a calculated spectrum for Fe in an aluminous ferrihydrite end-member (Calc Fh-Al). The proportion of this latter aluminous component is interpreted as the molar content of aluminum in the structure of the studied ferrihydrite samples. Fit results are reported in Table SI-6. (b) A possible structural model for aluminous ferrihydrite with a δ-Keggin-like local structure is presented. (c) Ternary diagram comparing the Al, Fe and Si molar content of the natural ferrihydrite samples studied, as derived from LCF-EXAFS analysis (white triangles) and from SEM-EDXS analyses (black squares) (see text and Table SI-6).*

III.3.4. X-ray absorption spectroscopy at the As K-edge

Arsenic oxidation state in the Amous River sediment samples was determined using Linear Combination Fit of X-ray absorption Near Structure spectra at the As K-edge. Experimental spectra of two amorphous As(III)-Fe(III) and As(V)-Fe(III) oxyhydroxides model compounds (Morin et al., 2003) were used as spectral components in this LCF analysis. Results indicates that As(V) is the dominant species in all sediments studied and is accompanied by various proportions of As(III) (9 – 38% ; Figure SI-19). EXAFS analysis at the As K-edge was then conducted on sediments samples with the highest As(V) content in order to determine the molecular environment of arsenate in these

samples. These data were compared with EXAFS spectra collected on synthetic samples corresponding to arsenate sorbed onto Al-free and Al-bearing Fh samples in order to evaluate the influence of aluminum on the nature of arsenic surface complexes. Results of the shell-by-shell fit of unfiltered k^3-weighted EXAFS spectra for the natural and synthetic samples are displayed in (Figure III-5), and corresponding fitting parameters are given in SI Table SI-7. As K-edge EXAFS spectra of the As(V)-rich sediment samples from May compare well with those of As(V) adsorbed onto synthetic Fh2L and Al-Fh samples (Figure III-5). For all samples, the first-neighbor contribution to the EXAFS was fit with 4.0 ± 0.4 oxygen atoms at 1.69 ± 0.02 Å, in agreement with the geometry of the arsenate tetrahedron. The second-neighbor contributions to the EXAFS were fit with 1.3 ± 0.3 Fe atoms at a distance of 3.28 ± 0.02 Å (Table SI-7). An additional multiple-scattering (MS) contribution corresponding to the twelve As-O-O paths at 3.10 ± 0.05 Å within the AsO_4 tetrahedron was added in all fits, as reported in previous studies (Maillot et al., 2013; Hohmann et al., 2011).

All attempts to include an As-Al scattering path in the fit, either replacing the As-Fe path or in addition to the As-Fe path, did not significantly improve the fits for all samples, as illustrated in Figure SI-20 for the C+3m May sample. The observed As-Fe distance at 3.28 ± 0.02 Å can be interpreted as a bidentate binuclear double-corner (^2C) arsenate surface complex forming on synthetic aluminous ferrihydrite as well as on the natural Al-Fh and/or schwertmannite samples studied. Such an arsenic complex has already been classically reported for As(V) sorbed on, or coprecipitated with, Fe(III) oxyhydroxides (Hohmann et al., 2011; Waychunas et al., 1993) and oxyhydroxysulfates (Maillot et al., 2013).

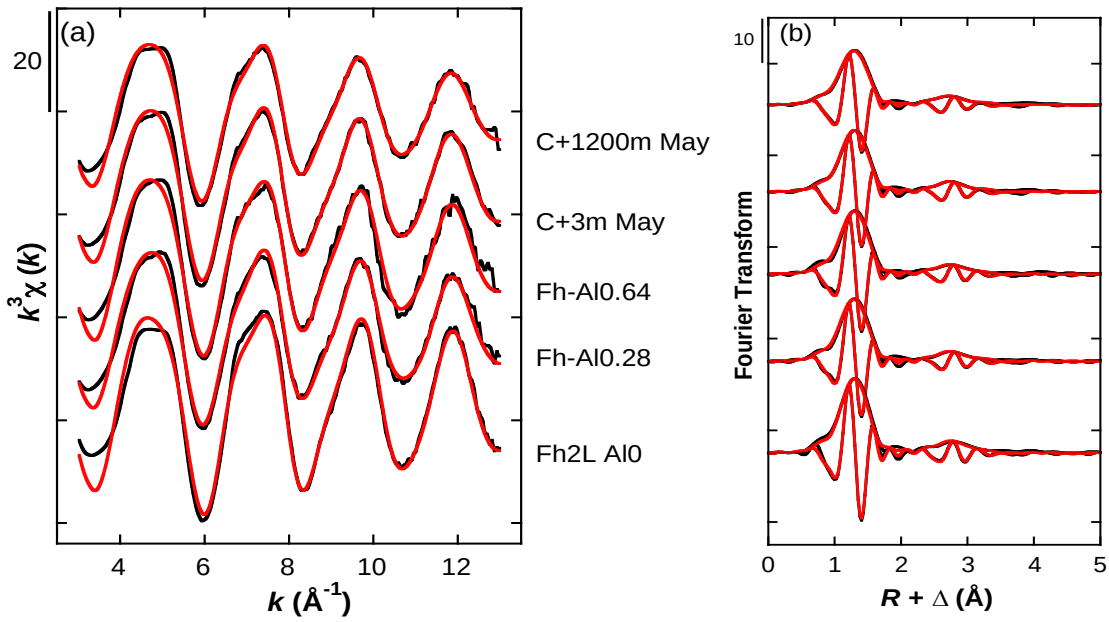


Figure III-5. *Arsenic K-edge EXAFS spectra of Amous river sediment samples (C+3m and C+1200m May) compared to EXAFS data for As(V) sorbed on synthetic Fh (Fh2L Al0) and Fh-Al (Fh-Al0.28 and FhAl0.64) samples: (a) Results of the shell-by-shell fits of unfiltered k^3-weighed EXAFS data. (b) Corresponding Fourier transforms (FT), including the magnitude and imaginary part. Experimental and calculated curves are displayed as black and red lines, respectively. All fit parameters are reported in Table SI-7. Beyond the first coordination oxygen shell around arsenic, fit results indicate a single As-Fe correlation at a distance of 3.28 ± 0.02 Å.*

III.4. DISCUSSION

IV.4.1. Evidence for aluminum substitution in the natural ferrihydrites

Due to similar valence and close ionic radii (0.54 Å for $^{VI}Al^{3+}$ vs. 0.65 Å for $^{VI}Fe^{3+}$), Al^{3+} is known to often substitute for Fe^{3+} in iron oxides and oxyhydroxides (Cornell and Schwertmann., 2003) and the aluminum substitution rate can reach 20-30 mol % Al in synthetic ferrihydrite as recently demonstrated by Cismasu et al. (2012), based on wide angle X-ray scattering methods. The identification of Al-substitution in natural ferrihydrite using scattering based methods might be difficult when this mineral phase occurs in mixture with other compounds. In the present study, we show that EXAFS analysis can be well suited for identifying such aluminous disordered phases. Indeed, our LCF analysis of Fe K-edge EXAFS data for both synthetic and natural sediment samples showed that Al-free Fh can be distinguished from Al-bearing Fh. In addition this LCF procedure yields an estimate of the extent of aluminum substitution in the structure. In the synthetic aluminous ferrihydrite from the present study, the aluminum content is found to be limited to 14-20

mol % Al, regardless of the initial aqueous Al/Fe molar ratio. Such limitation could be related to the formation of Al-hydroxide such as gibbsite, α-$Al(OH)_3$, as a separate phase at Al/Fe $\geq$ 0.44 (Figure III-1), which was also observed by Cismasu et al. (2012). In contrast to the synthetic samples studied here, the natural ferrihydrite samples collected in the Amous River exhibit high Al content as suggested by chemical analysis (Al/Fe+Al+Si = 25 ± 10 mol%; Table SI-6) and as confirmed by EXAFS LCF analysis (Al/Fe+Al+Si = 30 ± 12 mol%; Table SI-6), without any evidence for the formation of gibbsite. The proportion of Si associated to these natural ferrihydrite range from 4 -17 mol % as indicated by SEM-EDXS and EXAFS results (SI Table SI-6). This composition range is illustrated in the ternary diagram displayed in Figure III-4. This high proportion of substituted Al in the natural ferrihydrite samples studied approaches the highest Al substitution observed by Cismasu et al. (2012) in synthetic aluminous Fh (20-30 mol %Al). The lower aluminum substitution rate observed in our synthetic Al-Fhs could be explained by the rapid synthesis method (30 minutes titration to pH 7-8 followed by immediate centrifugation and drying) compared to the 24h aging time at final pH 7.5 used by Cismasu et al. (2012) before centrifugation. Similar aging effects could also occur for the natural Fh samples studied after they deposited at the bottom of the Amous River. In addition, these natural Fh samples contain silica as another major impurity (4-6 wt% in samples containing no crystalline silicates; Table SI-1) which may affect the local ferrihydrite structure, especially in inhibiting double-corner Fe-Fe linkage at ~3.45Å (Voegelin et al., 2010; Pokrovski et al. 2003; Doelsch et al., 2003). However, the presence of 19±7% of the schw/aka component in these natural samples makes its difficult to evaluate such effect of silica on their local structure.

III.4.2. Origin of aluminous ferrihydrite in the Amous River

Aluminous Fh is absent in the suspended matter and the bottom sediments of the Reigous River upstream from the confluence, these latter consisting essentially of schwertmannite (Casiot et al., 2005; Egal et al., 2010; Maillot et al., 2013). The Reigous creek is the major source of dissolved Fe(II), Al(III), H_3AsO_3 and SO_4^{2-} entering the Amous River (Casiot et al., 2005). In contrast to the high concentrations of dissolved Fe(II) in the Reigous creek 3m upstream from the confluence (0.7-60 mg/L) (SI Table SI-2), Fe concentrations after the confluence with the Amous River are often below the detection limit. This drastic drop in aqueous Fe concentrations is due to the precipitation of ferrihydrite in the first tens of meters downstream the confluence with the alkaline Amous River (pH 7.3-8.4). The neutralization of the Reigous water (pH 3-5) to pH $\geq$ 6.3 at 3 m and 60 m downstream of the confluence likely favors rapid oxidation of dissolved Fe(II) (singer and Stumm., 1970; Sigg et al., 2000), followed by Fh precipitation. The large fraction of ferrihydrite found in the precipitates formed at pH up to 6 is consistent with the optimal pH range to form this phase

(Bigham et al., 1996 b; Murad and Rojik., 2003). Concomitantly, the high Al concentrations in the Reigous creek at 3m upstream from the confluence, ranging from 3 to 16 mg/L, drops rapidly to much lower values (0.04-0.15 mg/L) downstream the confluence, which can be explained by the 1000 times decrease of the solubility of Al (hydr)oxides and oxyhydroxides with increasing pH from 4 to 6 (Sigg et al., 2000). Consequently, Al(III) coprecipitates with Fe(III) to form aluminous Fh which is the dominant solid phase in the Amous River sediments up to 60 m downstream of the confluence. The formation of ferrihydrite is favored over a more crystalline phase such as goethite or lepidocrocite, likely because of the high Fe supersaturation and because of the presence of elevated Al and Si concentrations in the Amous River water (SI Table SI-2). This interpretation is supported by the results of Taylor and Schwertmann (Taylor and Schwertmann., 1978) who showed that formation of ferrihydrite is favored over crystalline phases at high level of Al (Al/Al+Fe $\geq$ 0.4) and by the results of Schwertmann and Thalman (Schwertmann and Thalman., 1976) who showed that the Fh is formed at high level of Si (Si/Fe $\leq$ 0.156) instead of lepidocrocite. In a recent study, Burgos et al. (2011) have used LCF of Fe K-edge EXAFS spectra to determine the mineralogy of precipitates forming in a coal mine drainage from central Pennsylvania. Precipitates were found to consist of ferrihydrite forming after abiotic neutralization (pH 4.4-8.4) of the mine drainage, with lower amounts of schwertmannite and goethite. Aluminum was detected by SEM-EDS in these abiotic precipitates. In the present study we demonstrate that aluminous Fh can form upon rapid neutralization of AMD water, and that Al can substitute for Fe in the ferrihydrite structure in such natural material. Eventually, transformation of Fh to goethite would be expected after aging at circumneutral pH in the Amous River far downstream from the confluence. This latter transformation might however be retarded or prevented by high concentrations of impurities, especially Al and Si, in the sediments (Lewis and schwertmann., 1979; Cornell et al., 1987; Jones et al., 2009).

III.4.3. Origin of schwertmannite in the Amous River sediments

The present EXAFS analysis shows that a schwertmannite/akaganeite component occurs in association with aluminous ferrihydrite in the sediments of the Amous River (Figure III-3). XRD and EXAFS results indicate the occurence of a large amount of schwertmannite in the sample collected at 3m downstream of the confluence in March (C+3m March). The occurrence of schwertmannite downstream of the confluence is likely explained by direct particle transport from the Reigous Creek since the relatively low dissolved SO_4^{2-} concentrations (60-225 mg/l) in the Amous River as well as the pH values up to 6.3 are not favorable to the formation of this phase (Bigham et al., 1996 b). In addition, our EXAFS results suggest the absence of aluminum

substitution in the schwertmannite from the Amous River sediments (SI Figure SI-17), which supports the fact that this phase forms before the confluence and is transported to the Amous River. Apart from the schwertmannite-rich sample (C+3m March), the proportion of the schw/aka component over total iron, as determined by EXAFS LCF, remains within the 20-30% range in the Amous River sediments as far as 1200m downstream from the confluence (SI Table SI-6). Sulfate concentration in these sediments (S/Fe = 0.01–0.02; Table SI-1) are slightly lower than those expected for a mixture of sulfate-free ferrihydrite with 20-30% schwertmannite (S/Fe = 0.19 ± 0.03; (Bigham et al., 1996 b)), which would fall in the range S/Fe =0.025-0.07. This lower sulfate content could be explained by the occurrence of a minor akaganeite component, which is not excluded regarding the elevated chloride concentrations found in the Reigous Creek and in the Amous River waters (SI Table SI-2). The absence of goethite peaks in XRD patterns of the the studied sediments suggests that the expected transformation of schwertmannite to goethite after aging at circumneutral pH, as previously reported (Bigham et al., 1996 b; Regenspurg et al., 2004; Jonsson et al., 2005; Schwertmann and Carlson., 2005; Knorr et al., 2007) is slow or even prevented in the natural system studied here. Indeed, although this transformation requires several years under acidic conditions (Bigham et al., 1996 b; Regenspurg et al., 2004; Jonsson et al., 2005) it is faster at near-neutral pH and requires no more than 100 days (Regenspurg et al., 2004; Jonsson et al., 2005; Schwertmann and Carlson., 2005; Knorr et al., 2007). In addition this transformation rate can be slowed by constituents or impurities able stabilize schwertmannite such as sulfate or organic carbon (Knorr et al., 2007). In the sediments studied here, schwertmannite could be stabilized by the presence of silica (Jones et al., 2009).

III.4.4.Reactivity of aluminous ferrihydrite

The role of Al-bearing hydrous Fe oxides in the scavenging of trace metals in natural systems was discussed in a previous study by Burgos et al. (2011). Natural occurrence of Al-rich ferrihydrite has been also already observed (Cismasu et al., 2011) but Al for Fe substitution in ferrihydrite has yet only been demonstrated in synthetic samples (Cismasu et al., 2012). The present study yields the first direct evidences for the scavenging of arsenic by natural aluminous ferrihydrite forming after neutralization of acidic mine waters, with high As/Fe ratios within the range 0.05–0.07 mol/mol. Arsenic K-edge EXAFS data of the solid sediment samples show that arsenic mainly occur as adsorbed As(V), with evidence for the formation of inner-sphere complexes at the Al-ferrihydrite surface. Such an arsenic complex has already been classically reported for As(V) sorbed on, or coprecipitated with, iron(III) oxyhydroxides (Hohmann et al., 2011, Waychunas et al., 1993). Occurrence of As(V) outer-sphere complexes (Catalano et al., 2008) can however not be excluded since these species cannot be easily detected using EXAFS spectroscopy when inner-sphere

complexes occur in the same sample (Blanchard et al., 2012). The absence of As-Al contribution in our fits of the As K-edge EXAFS data for both natural and synthetic samples studied suggests that arsenate is mainly bound to Fe atoms at the surface of the aluminous Fh studied. However, the binding of arsenate to aluminum atoms cannot be excluded, especially because As-Al contributions to the EXAFS are expected to be out-of-phase with As-Fe contributions for As-cation distances within the 3.1-3.3 Å range. Despite the similar EXAFS signatures obtained for As(V) sorbed onto Al-substituted and Al-free ferrihydrites, the question arises whether the surface reactivity of ferrihydrite could be modified by structural incorporation of Al. However, the literature reveals inconsistencies as to whether Al-containing Fhs or Al-free Fhs samples are the most effective for arsenic removal (Masue et al., 2007; Hering et al., 1997; McNeill et al., 1997; Robins et al., 2005). Although this particular issue would need further investigations, the present study shows that aluminous ferrihydrite may play an important role in scavenging arsenic in mining environments. It thus yields new perspective for understanding the reactivity and stability of this mineral phase in the environment.

ACKNOWLEDGMENTS

We dedicate this article to our late colleague and friend Philippe Ildefonse who initiated the studies on ferrihydrite at the IMPMC in the 90's. The authors are indebted to Udo Schwertmann who kindly provided the reference schwertmannite sample 510B (28) to Philippe Ildefonse who recorded the EXAFS spectrum of this sample in 1998. We acknowledge ESRF, LURE, and ELETTRA for provision of beamtime on beamlines BM30B, D44, and XAFS, respectively. Olivier Proux (ESRF), Jean-Louis Hazemann (ESRF), Denis Testemale (ESRF), Valerie Briois (LURE/SOLEIL) Stephanie Belin (LURE/SOLEIL), Andrea Cognigi (ELETTRA), Luca Olivi (ELETTRA) are kindly acknowledged for their help in acquiring EXAFS data on these synchrotron beamlines. We thank Imène Estève for her help in semi-quantitative SEM-EDXS analyses at IMPMC. This work was supported by the CNRS - EC2CO national program and by SESAME IdF grant #1775.

Supporting Information

Arsenic Scavenging by Aluminium-Substituted Ferrihydrites in a Circumneutral pH River Impacted by the Acid Mine Drainage

Areej Adra[1], Guillaume Morin [1*], Georges Ona-Nguema[1], Nicolas Menguy[1], Fabien Maillot[1,3], Corinne Casiot [2], Odile Bruneel [2], Sophie Lebrun [1], Farid Juillot[1], Jessica Brest[1]

[1]Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC)

UMR CNRS 7590, UPMC, UR IRD 206, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

[2] Laboratoire HydroSciences Montpellier, UMR 5569 CNRS-IRD-UM1&2, Université Montpellier 2, Place E. Bataillon, CC MSE, 34095 Montpellier cedex 05, France

[3] Department of Earth and Planetary Sciences, Washington University, St. Louis, Missouri 63130, United States

Corresponding Author: guillaume.morin@impmc.upmc.fr

Cette partie est extraite de Environmental Science and Technology.

dx.doi.org/10.1021/es4020234 | Environ. Sci. Technol. 2013, 47, 12784–12792

Table SI-1: *Chemical composition of the sediments collected in the Reigous river at 3m upstream from the confluence and in the Amous river at 3m, 20m, 60m and 1200m downstream from the confluence for October 2002, March 2003 and May 2003. Bulk chemical compositions of the solid samples were determined using an SX50 CAMECA electron microprobe analyzer by (EMPA) equipped with four wavelength dispersion spectrometers (WDS) operating at 20 kV and 40 nA and counting 10 s per element, at CAMPARIS (UPMC-CNRS, France). In order to obtain bulk composition, samples were prepared as pellets of approximately 1 mm in thickness, and 20 analyses recorded for each sample using an unfocused electron beam (approximately 10μm in diameter).*

Sample	As_2O_5 wt%	Fe_2O_3 wt%	Al_2O_3 wt%	SO_4 wt%	SiO_2 wt%	CaO wt%	MgO wt%	ZnO wt%	PbO wt%	Sum wt%	As/Fe (mol/mol)	Al/Fe (mol/mol)	S/Fe (mol/mol)
March 03													
C-3m	5.1	57.78	0.13	14.1	0.45	0.13	0.22	0.04	0.02	77.4	0.07	0.00	0.20
C+3m	4.1	42	10.7	9.2	4.27	2.43	0.29	1.79	0.42	70.9	0.07	0.40	0.18
C+60m	3.1	39.41	16.11	0.69	6.27	4.20	0.75	2.53	0.38	70.8	0.06	0.64	0.01
C+1200	2.2	30.50	11.48	0.57	17.1	-	1.04	-	0.39	69.7	0.06	0.59	0.02
May 03													
C-3m	3.9	57.16	1.47	10.8	0.61	0.21	0.26	0.01	0.15	74.4	0.05	0.04	0.16
C+3m	4.2	52.75	7.22	1.32	6.11	1.67	0.95	1.57	0.27	76.0	0.06	0.21	0.02
C+20m	2.6	41.23	15.20	1.00	5.74	0.11	0.75	-	0.49	69.2	0.05	0.57	0.02
C+1200	1.9	32.90	10.78	0.42	12.0	4.78	0.87	3.05	0.33	66.9	0.05	0.51	0.01

Table SI-2: *Water chemistry of the Reigous River at 3 m upstream from the confluence with the Amous River, and of the Amous River at 3 m, 20 m, 60 m and 1200 m downstream from the confluence. (SM) refers to Suspended Matter (> 0.2 μm) and (aq) refers to aqueous (<0.2μm). Water samples from the Amous river were filtered immediately after sampling through 0.2 μm Millipore membranes and were acidified to pH 1 with HNO_3 (14.5M) and stored at 4°C in polyethylene bottles until analysis by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). "-": not determined; DL: detection limit.*

Sample	pH	As aq (mg/l)	As SM (mg/l)	∑ As (mg/l)	Fe aq (mg/l)	Fe SM (mg/l)	∑Fe (mg/l)	S aq (mg/l)	S SM (mg/l)	∑S (mg/l)	Al aq (mg/l)	Al SM (mg/l)	∑Al (mg/l)	Cl aq mg/l
Mar 03														
C-3 m	3.4	3.41	2.77	6.18	59.6	18.8	78.5	227.4	2.5	229.9	16.1	0.20	16.3	4.55
C+3 m	6.3	1.47	0.81	2.28	-	12.4	-	75.0	0.7	75.7	0.15	7.74	7.85	-
C+60 m	7.3	0.17	0.06	0.23	-	-	-	32.4	-	-	0.04	1.58	1.62	3.5
C+1200 m	7.8	0.05	0.30	0.35	<DL	5.0	5.0	22.1	0.1	22.2	0.11	1.37	1.48	2.30
May 03														
C-3 m	4.9	0.02	0.03	0.05	0.7	4.2	4.9	250.5	1.5	252.0	2.78	3.42	6.20	<DL
C+3 m	-	0.01	0.001	0.01	-	1.1	-	-	0.17	-	-	1.62	-	-
C+1200 m	8.1	0.01	0.01	0.02	<DL	0.6	0.6	29.5	-	-	0.04	0.03	0.07	<DL

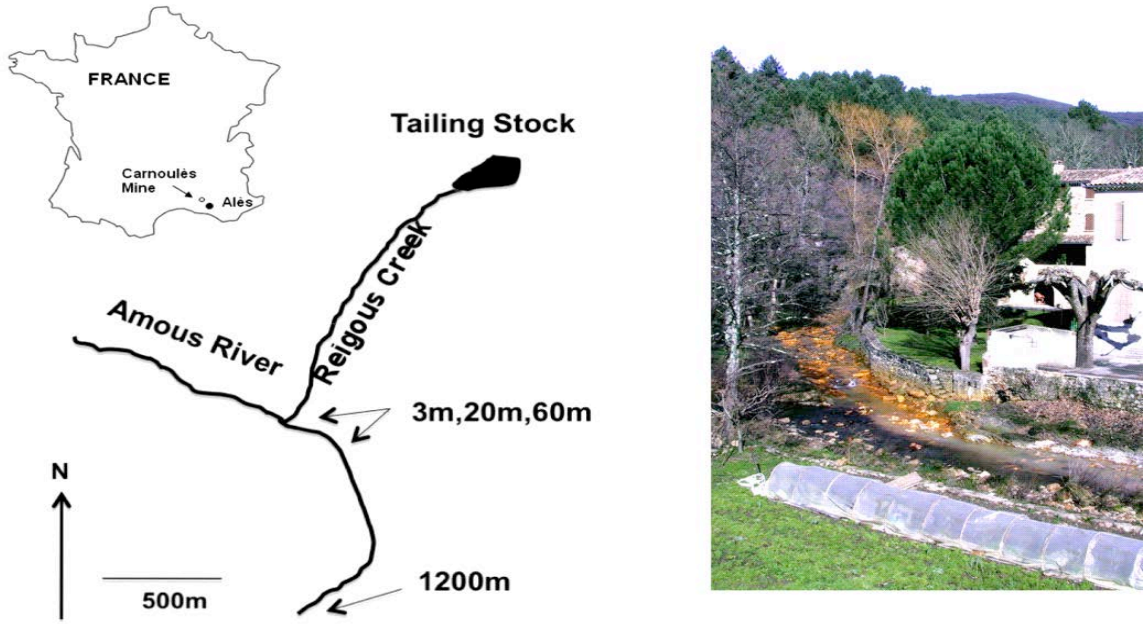


Figure SI-1. *Location of the Carnoulès Mine, the acidic Reigous Creek, and the Amous River. The sampling stations in Amous River are located at 3 m, 20 m, 60 m and 1200 m downstream of the confluence (picture) with the Reigous Creek acid mine drainage.*

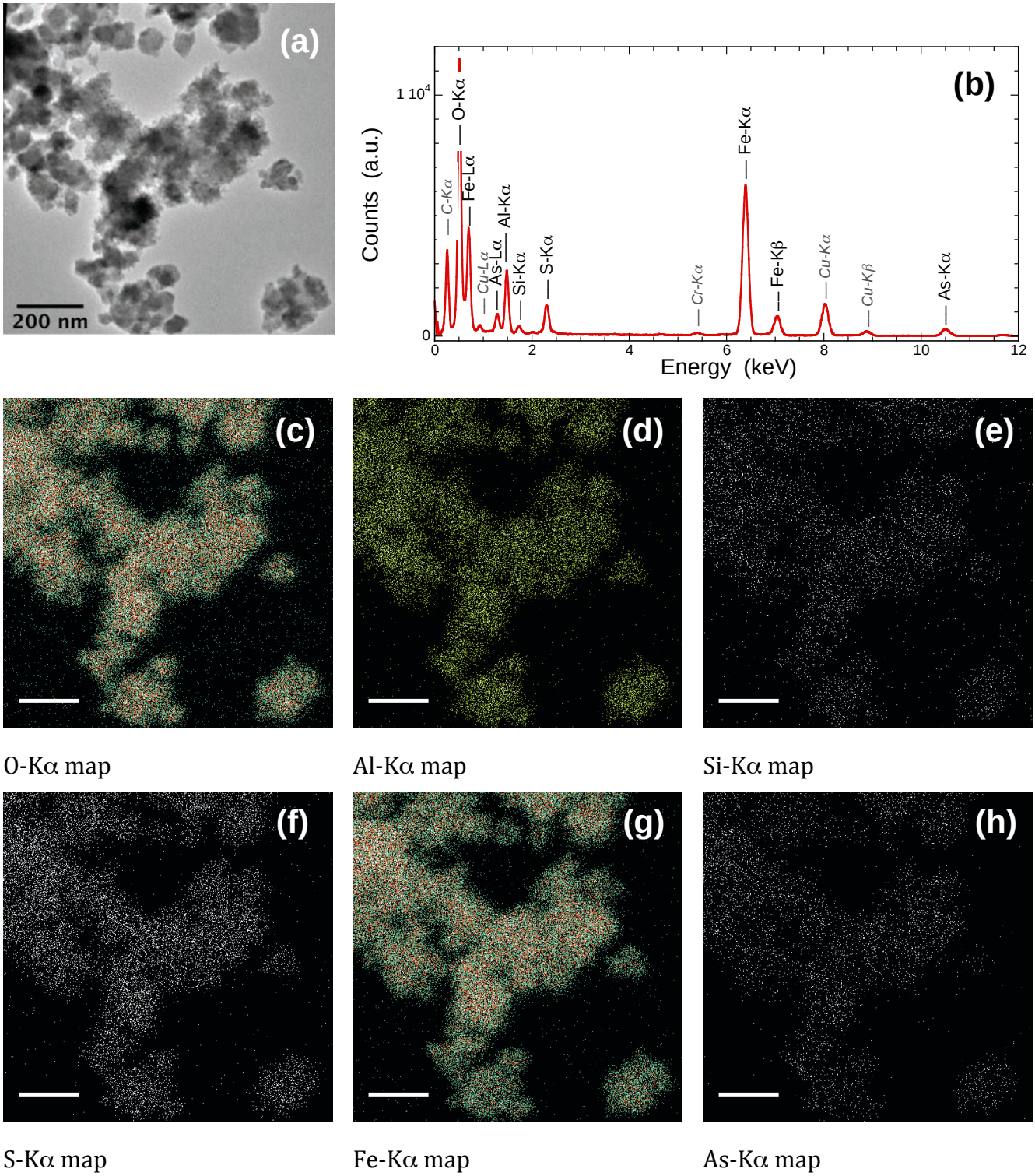


Figure SI-2. *(a) TEM bright field image of sample C+3m March; (b) XEDS spectrum corresponding to the area observed; (c-h) EDXS maps of the area.*

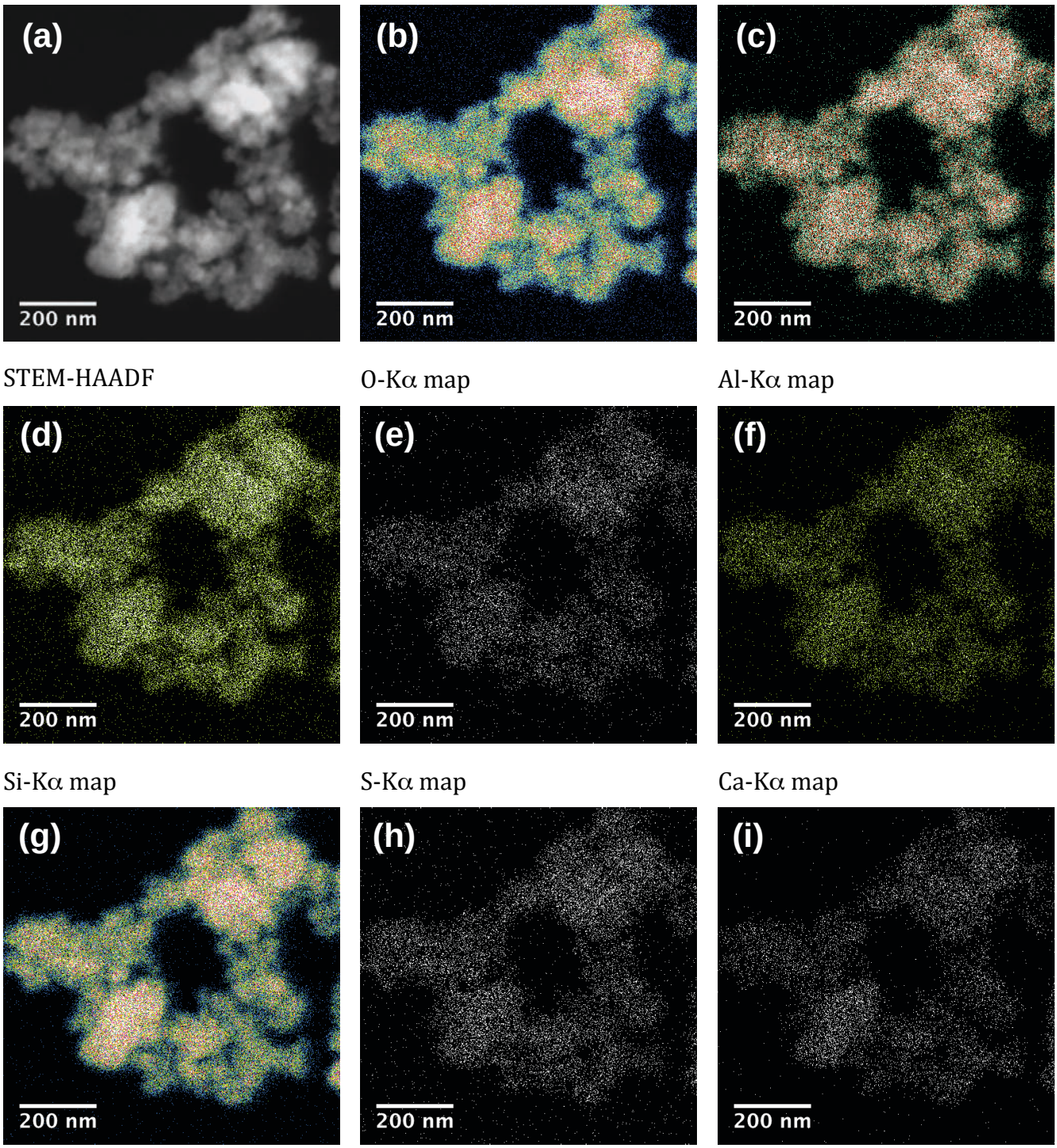


***Figure SI-3**. (a) STEM-HAADF image of sample C+20m May ; (b – i) corresponding XEDS maps.*

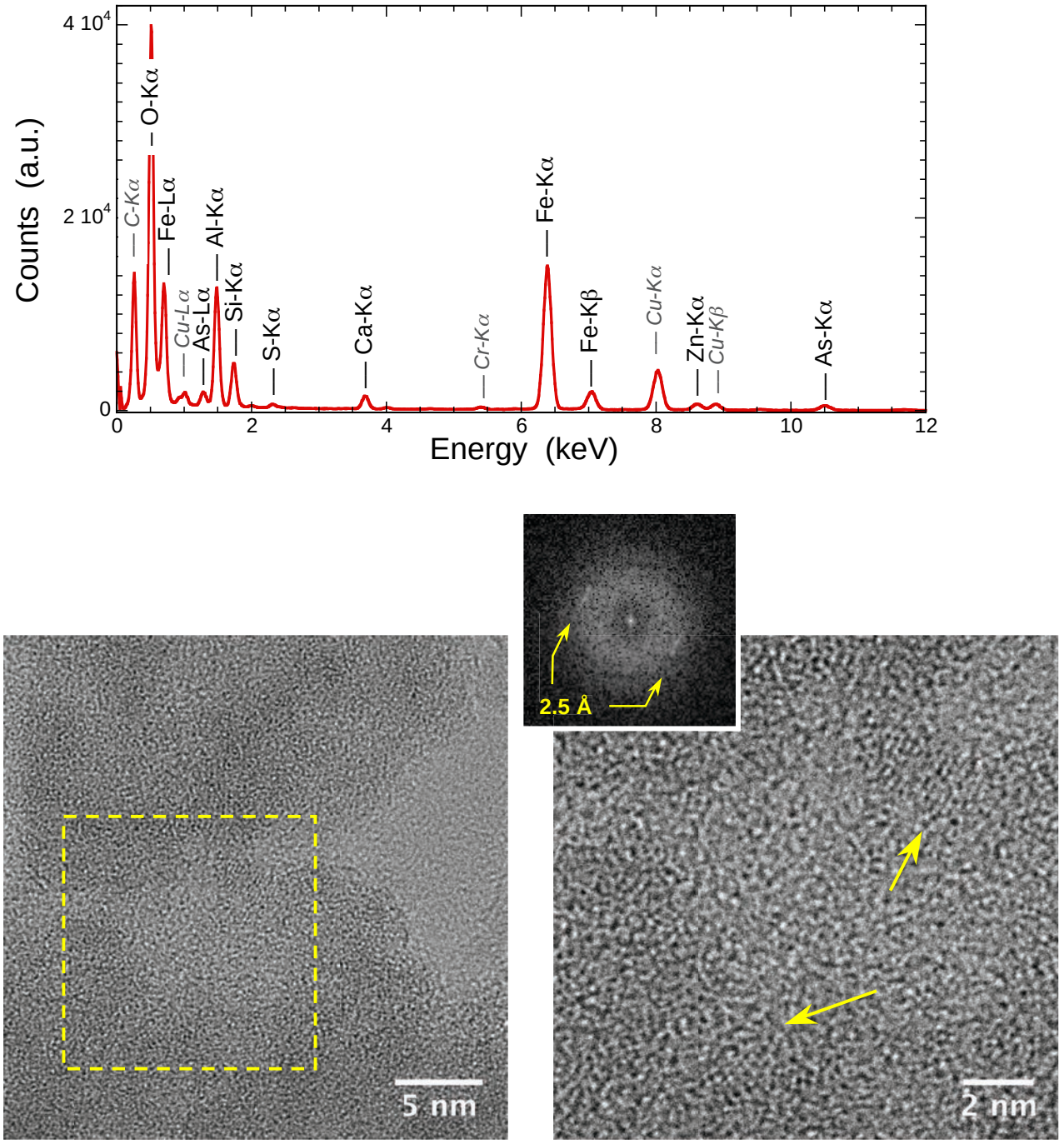
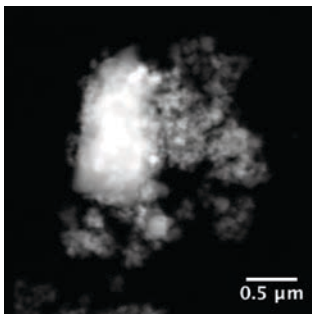
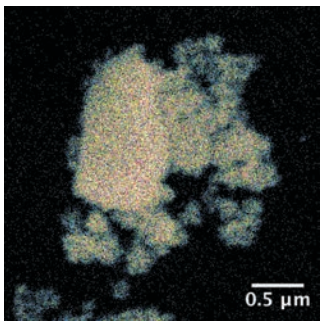


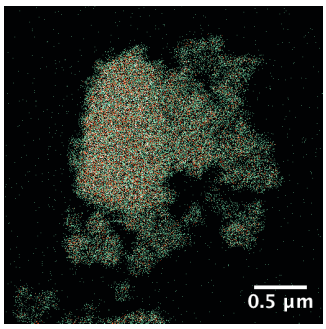
Figure SI-4*. (top) XEDS spectrum related to the observed area in Figure SI-3. (bottom) HRTEM observation of sample. Periodic fringes are observed (indicated by arrows). On the related FFT (insert), some reflections corresponding to a 2.5 Å spacing are observed and can related to the major diffuse scattering band of ferrihydrite.*



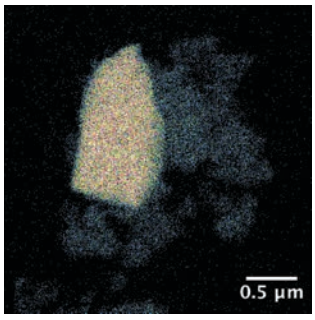
STEM-HAADF



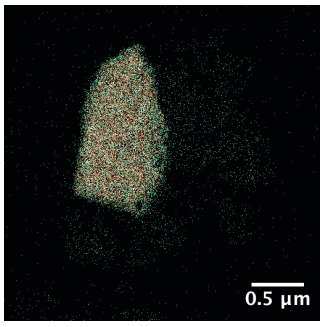
O-Kα map



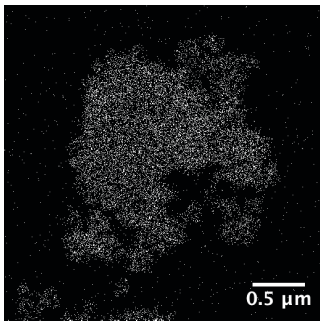
Al-Kα map



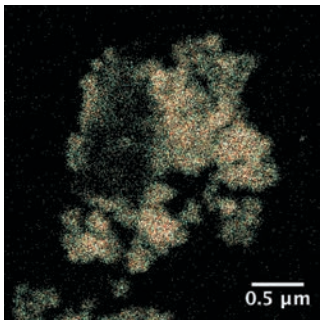
Si-Kα map



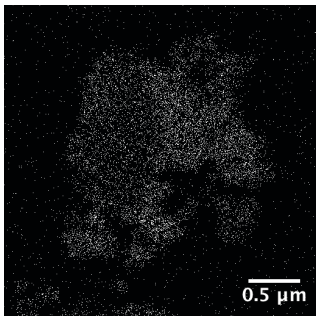
K-Kα map



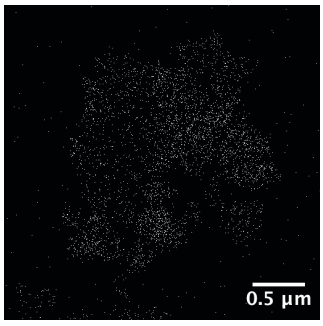
Ca-Kα map



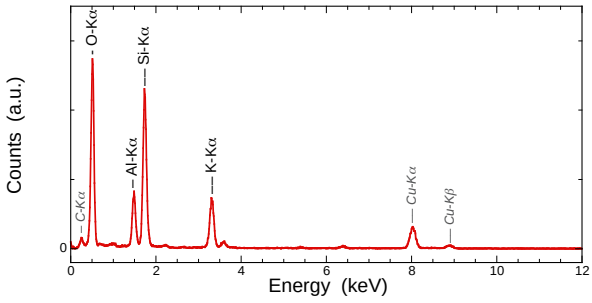
Fe-Kα map



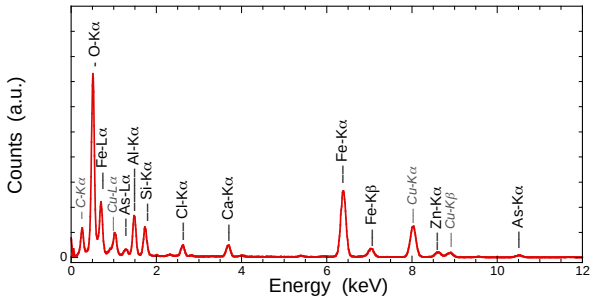
Zn-Kα map



As-Kα map



Si, Al, K rich crystal



Ferrihydrite

Figure SI-5. *(a) STEM-HAADF image of sample C+1200m May and corresponding EDXS maps. EDXS spectra indicate the presence of a K-feldspar micro-grain associated to Al and Si bearing ferrihydrite.*

Arsenic sorption experiments

In order to interpret EXAFS data at the As K-edge for the natural samples studied, model compounds samples for arsenate sorbed on Al-free ferrihydrite and aluminous ferrihydrite were synthesized. Arsenate sorption experiments were then carried out using three of the ferrihydrite samples described in the previous section (samples Fh2L, Fh-Al_0.28 and Fh-Al_0.62) at pH 6 and at an ionic strength of 0.1 M NaCl. The specific surface areas (SSA) of the samples, determined by the N_2 BET method, were 233, 209 and 198 m^2/g for Al-free Fh2L, Fh-Al_0.28 and Fh-Al_0.64, respectively. Solutions of NaCl, NaOH, and sodium arsenate were prepared in O_2-free Milli-Q water. Suspensions of mineral sorbents were prepared by addition of 0.12 g of each sample to 200 mL of 0.1 M NaCl solution. A 5mM arsenate stock solution was prepared by dissolving 0.0936 g of arsenate $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (Sigma) in 60 mL of O_2-free milli-Q water. Appropriate volumes of the arsenate stock solution were added to suspensions of mineral sorbents to obtain initial As concentrations of 150, 131 and 125 µM for samples Fh2L, Fh-Al_0.28 and Fh-Al_0.62, respectively, which corresponded to an expected maximum arsenic surface coverage of 1.0 µmol m^{-2}. The pH was adjusted to 6.0 ± 0.3 with a 0.5 M NaOH solution, and the volume was completed to 200 ml using a 0.1 M NaCl solution, after arsenic addition. The flasks were incubated for 24 h in darkness at 25°C and stirred at 500 rpm. After 24 h of incubation, the final pH of the suspensions, measured with a glass combination pH electrode, was 6.5 ± 0.3 for all experiments. Solids were harvested by centrifugation (8000 rpm for 25 min). The supernatant was filtered through a 0.2 µm cellulose membrane and stored at 4°C until analysis. The dissolved As concentration was determined by using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) with a detection limit of 2 ppb. This chemical analysis indicated 99-100% arsenic sorption for all samples studied.

Shell-by-shell analysis procedures for the Fe and As K-edge EXAFS data

Shell-by-shell fits were performed using the plane-wave formalism following previously reported procedures for Fe (Maillot et al., 2011) and As K-edge data (Maillot et al., 2013; Hohmann et al., 2011). Theoretical phase-shift and amplitude functions employed in this fitting procedure were calculated with the curved-wave formalism using the *ab* initio FEFF 8 code (Ankudinov et al., 1998). The Fe-O, Fe-Fe, and Fe-Al phase-shift and amplitude functions used in the shell- by shell fit were extracted from the goethite structure (Forsyth et al., 1968) using the FEFF 8 code. The As-O, As-O-O, As-Fe, and As-Al phase-shift and amplitude functions were extracted from the scorodite (Kitahama et al., 1975) and pharmacoalumite (Rumsey et al., 2010) crystal structures. The

amplitude reduction factor S_0^2 was set to 1. Fast Fourier Transforms (FFT) of the experimental and calculated $k^3\chi(k)$ EXAFS functions were then obtained after apodization using a Kaiser window within the 2.0-14 $Å^{-1}$ k-range with a Bessel weight of 2.5..The fit quality was estimated using the following reduced χ^2 expression:

$$\chi^2_{FT} = \frac{N_{ind}}{(N_{ind} - p).n} \sum_{i=1}^{n} \left(\|FT\|_{\exp_i} - \|FT\|_{\mathrm{calc}_i} \right)^2$$

where N_{ind} $(2\Delta k \Delta R)/\pi)$ is the number of independent parameters, "p" is the number of free fit parameters, "n" is the number of data points fitted, and ||FT||exp and ||FT||calc are the experimental and theoretical Fourier transform magnitudes, respectively over the R-range 0 to 11 Å of the Fourier transform.

Results of Shell-by-shell analysis of the Fe K-edge EXAFS data

Results of the shell-by-shell fit for the Fe K-edge unfiltered k^3-weighted EXAFS data of the Amous River sediments are displayed in Figure SI-6, and corresponding fit parameters are given in Table SI-3. Results for the synthetic Al-free and Al-bearing Fh samples are displayed in Figure SI-7 and Table SI-4. Fe-O and Fe-Fe interatomic distances obtained from this fitting procedure were consistent with the EXAFS results obtained by Maillot et al. (2011) for pure synthetic Fh. Indeed, for all samples, first-neighbor contributions were fit with N=2.3±0.5 and N=2.2±0.3 oxygen atoms at two distances of 1.92±0.02 Å and 2.03±0.02Å from the Fe atom, respectively,. Fourier–filtered $k^3\chi(k)$ functions within the 0-2Å R-range exhibit a beat pattern at k ~12 $Å^{-1}$ (Figure SI-3) that can be related to overlapping contributions from close Fe-O distances (ΔR~0.13Å), according to the formula $k = n\pi/2\Delta R$ (Teo., 1986). Such interferences in the EXAFS data of synthetic Fh2L lead to underestimation of the total number of first oxygen neighbors around the central Fe atom compared to that expected from crystal structure of pure Fh (CN~5.5). For all samples, the <Fe-O> mean distance is found at 1.97±0.01Å, which is in good agreement with the value found for synthetic Fh2L. The second neighbor contributions around Fe were fit with three Fe shell at distances of 3.00±0.03Å, 3.10±0.04Å and 3.43±0.02Å (Tables SI-3 and SI-4) for the natural and synthetic samples, respectively, except for the March C+3m sample, which was fit with two Fe shell at distances of 3.01±0.02Å and 3.40±0.02Å.. The Fe-Fe distances at 3.00±0.02Å and 3.10±0.04Å are interpreted as edge-sharing linkage between FeO_6 octahedra. The distance at 3.43±0.02 Å can be assigned to single-corner sharing linkage between an octahedron and a tetrahedron within a Keggin cluster, or as a double corner-sharing linkage between FeO_6 octahedra. EXAFS spectra of all the natural samples were similar, but they slightly differ from those of the synthetic Al-free and Al-Fh

samples. This difference concerns the relative intensity of the ~3.0 Å and ~3.45 Å (corrected for phase shift) contributions in the FT data. The intensities of these two FT peaks are approximately equal for the synthetic samples (Figure SI-7), with or without aluminum, which is in good agreement with EXAFS data recently published for Al-free Fh2L (Maillot et al., 2011). In contrast, for the natural Fh samples (Figure SI-6), the 3.0 Å FT peak is more pronounced than the ~3.45 Å one. In addition, the number of Fe neighbors obtained for the natural sediments samples (Table SI-3) and for the synthetic Al-ferrihydrite samples (Table SI-4) are smaller than for Al-free Fh2L (Table SI-4). This difference between the Al-free and Al-bearing Fh studied suggests that the presence of aluminum influences the local structure around iron in ferrihydrite. Such decrease in second neighbor contributions could for instance be due to i) Al for Fe substitution, because Al is a weaker electron backscatterer than Fe, ii) Fe vacancies or iii) local disorder due to Al incorporation in the structure. In order to assess Al for Fe substitution within the Fh structure, fitting solutions with theoretical Fe-Al paths were evaluated. Adding an Fe-Al path within the 3.0–3.4 Å range, or replacing an Fe-Fe path by such an Fe-Al path was found to slightly improve the fit quality for the natural Fh samples studied as shown for example for the C+20m May sample (Figure SI-9). However, surprisingly, such fit solutions including an Fe-Al path also yield good fits for pure synthetic Fh2L (Figure SI-10). Consequently, we implemented another approach based on linear combination fitting using end-member spectra, as detailed in the text.

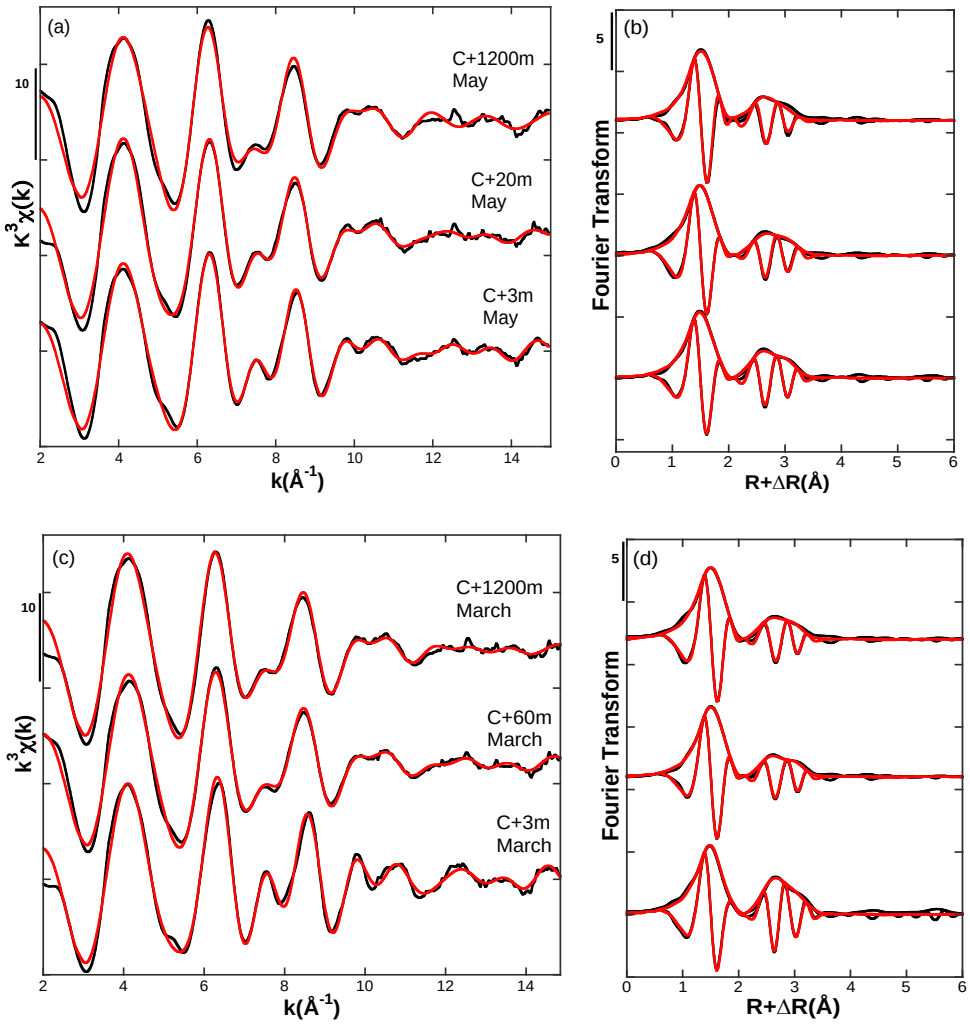


Figure SI-6*. Shell-by-shell fit of Fe K-edge EXAFS spectra of the Amous River sediment samples. Experimental and calculated curves are displayed as black and red lines, respectively. (a, b) Unfiltered $k^3\chi(k)$ functions; (b, d) Corresponding radial distribution functions RDFs.*

Table SI-3: *Results of shell-by shell fit of unfiltered Iron K-edge EXAFS data for the sediments from Amous River.*

Sample	***R*(Å)**	N	**σ (Å)**	**ΔE_0(eV)**	**CHI^2_{FT}**
C+3m March	1.92	2.3 Fe-O	0.07	0.4	0.02
	2.04	1.9 Fe-O	-	-	
	3.00	1.1 Fe-Fe	0.08	-	
	3.40	0.9 Fe-Fe	-	-	
			-	-	
C+60m March	1.92	2.1 Fe-O			
	2.04	2.1 Fe-O	0.06	1.7	0.02
	2.98	0.6 Fe-Fe	-	-	
	3.10	0.6 Fe-Fe	0.07	-	
	3.43	0.3 Fe-Fe	-	-	
			-		
C+1200m March	1.91	2.2 Fe-O			
	2.03	2.5 Fe-O	0.07	0.6	0.03
	2.97	0.6 Fe-Fe	-	-	
	3.09	0.7 Fe-Fe	0.07	-	
	3.42	0.3 Fe-Fe	-	-	
			-	-	
C+3m May	1.91	2.1 Fe-O	0.07	0.8	0.02
	2.03	2.1 Fe-O	-	-	
	2.99	0.9 Fe-Fe	0.08	-	
	3.11	0.6 Fe-Fe	-	-	
	3.41	0.7 Fe-Fe	-	-	
C+20m May	1.91	2.3 Fe-O	0.07	0.1	0.02
	2.03	2.2 Fe-O	-	-	
	3.00	0.5 Fe-Fe	0.09	-	
	3.06	0.4 Fe-Fe	-	-	
	3.42	0.9 Fe-Fe	-		
C+1200m May	1.90	1.8 Fe-O	0.05	0.6	0.03
	2.02	2.2 Fe-O	-	-	
	3.03	1.2 Fe-Fe	0.1	-	
	3.13	0.4 Fe-Fe	-	-	
	3.42	0.6 Fe-Fe	-	-	

Note: R(Å): interatomic distances; N : number of neighbors; ó(Å) : Debye-Waller factor, ΔE_0 (eV) difference between the user-defined threshold energy and the experimentally determined threshold energy in electron volts; CHI^2_{ft}, fit quality estimate, see text. (-) the same precedent value.

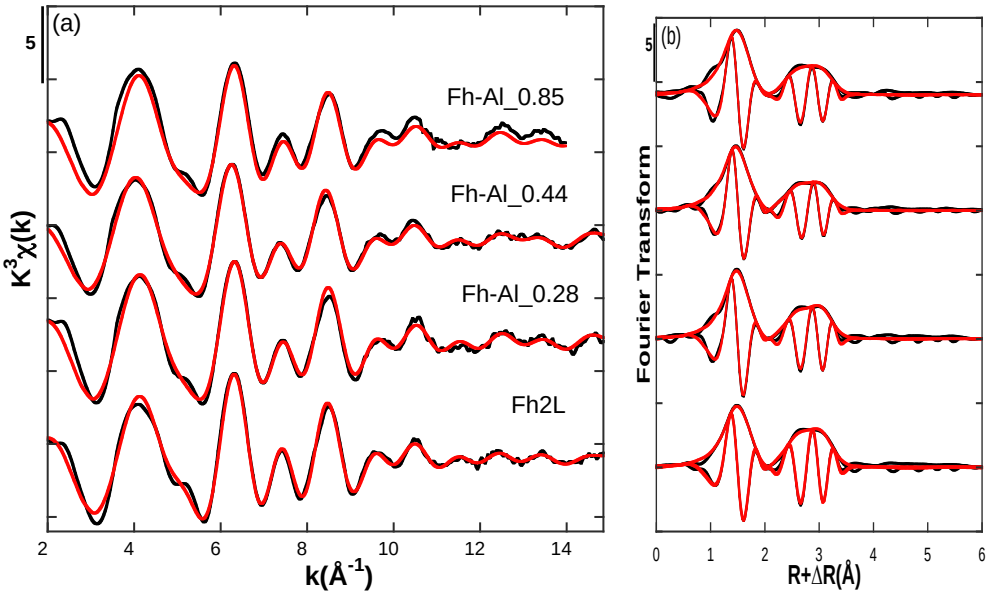


Figure SI-7. *Shell-by-shell fit of Iron K-edge EXAFS data recorded at 10 K for synthetic samples of Fh2L and Fh-Al samples with different proportion of Al. (a) Unfiltered EXAFS $k^3\chi(k)$ functions. (b) Corresponding radial distribution functions (RDFs). Experimental (including FT magnitude and imaginary parts) and calculated (including FT magnitude and imaginary part) curves are displayed as black and red lines, respectively. The fit procedure was similar to the one used for sediment samples in Figure SI-2. Fit parameters are given in Table SI-4.*

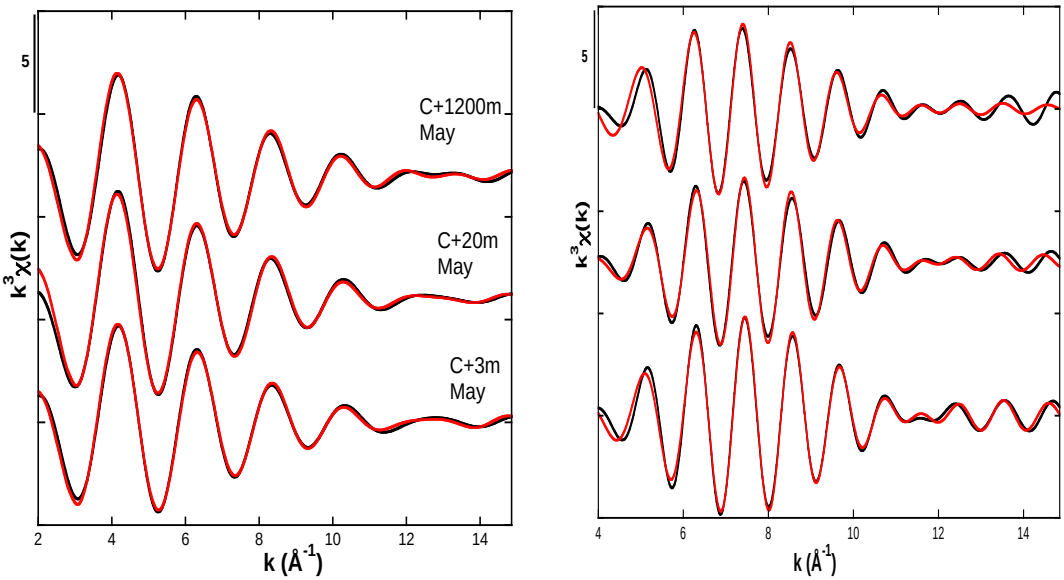


Figure SI-8. *Shell-by-shell fit of the Fourier filtered k^3-weighted Fe K-edge EXAFS data of the Amous River sediment samples. Data were back-transformed within the 0.0–2.0 Å and the 2.0 – 3.8 Å R-ranges for the first (left) and second (right) shell, respectively. The beat pattern observed for all samples in the first shell signal at k ~12 $Å^{-1}$ is consistent with the overlap of two Fe-O shells.*

Table SI-4. *Results of shell-by-shell fitting of the unfiltered k^3-weighted Fe K-edge EXAFS data for the synthetic Al-free and Al-bearing Fh samples.*

Sample	***R*(Å)**	N	**σ (Å)**	**ΔE_0(eV)**	**CHI^2_{FT}**
Fh2L	1.90	1.8 Fe-O	0.07	1.16	0.03
	2.02	1.9 Fe-O	-	-	
	2.98	1.1 Fe-Fe	0.09	-	
	3.09	1.2 Fe-Fe	-	-	
	3.44	1.9 Fe-Fe	-		
Fh-Al_0.28	1.90	2.1 Fe-O	0.07	0.34	0.03
	2.03	1.9 Fe-O	-	-	
	2.98	0.8 Fe-Fe	0.09	-	
	3.10	0.9 Fe-Fe	-	-	
	3.43	1.5 Fe-Fe	-	-	
Fh-Al_0.44	1.90	2.0 Fe-O	0.06	0.72	0.02
	2.03	1.9 Fe-O	-	-	
	2.97	0.7 Fe-Fe	0.09	-	
	3.09	0.8 Fe-Fe	-	-	
	3.43	1.3 Fe-Fe	-	-	
Fh-Al_0.85	1.91	2.2 Fe-O	0.07	-0.30	0.04
	2.04	1.7 Fe-O	-		
	2.97	0.6 Fe-Fe	0.09		
	3.07	0.7 Fe-Fe	-		
	3.43	1.3 Fe-Fe	-		

Note: R(Å): interatomic distances; N : number of neighbors; ó(Å) : Debye-Waller factor, ΔE_0 (eV) difference between the user-defined threshold energy and the experimentally determined threshold energy in electron volts; CHI^2_{ft}, fit quality estimate, see text.

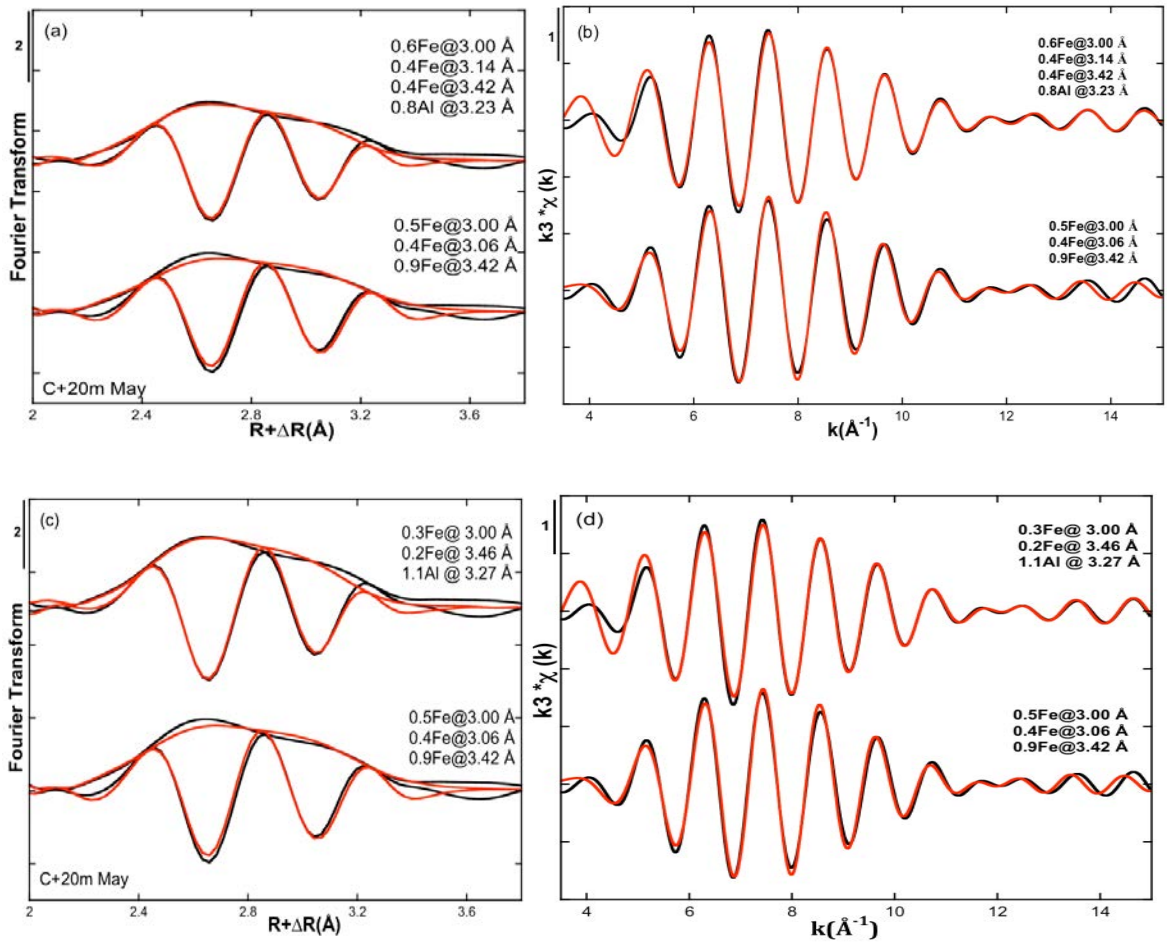


***Figure SI-9**. Comparison of second shell fits of the Fe K-edge EXAFS of the C+20 May sediment sample from the Amous River, with or without including a Fe-Al path. Experimental and calculated spectra are displayed as black and red solid lines, respectively. (a,c) Details of the RDFs and (b,d) corresponding Fourier back-transformed function within the 2.0-3.8 Å R-range.*

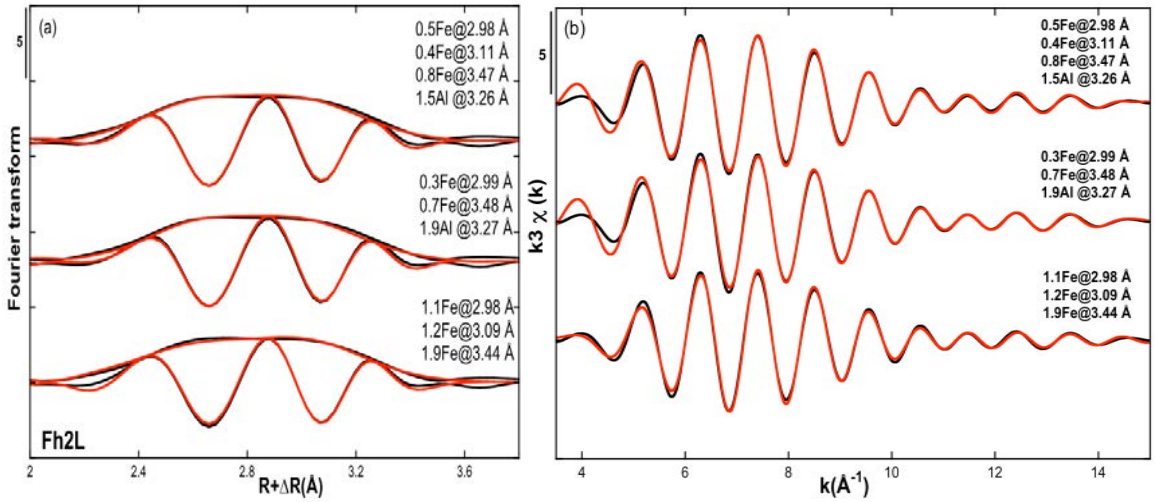


***Figure SI-10**. Comparison of fit solutions for the Fe K-edge unfiltered k^3-weighted EXAFS spectra of Fh2L with various Fe-Fe and Fe-Al shells. Experimental and calculated spectra are displayed as black and red solid lines, respectively. (a) Detail of the second shell RDFs and (b) corresponding Fourier back-transformed k^3-weighted EXAFS functions within the 2.0-3.8 Å R-range.*

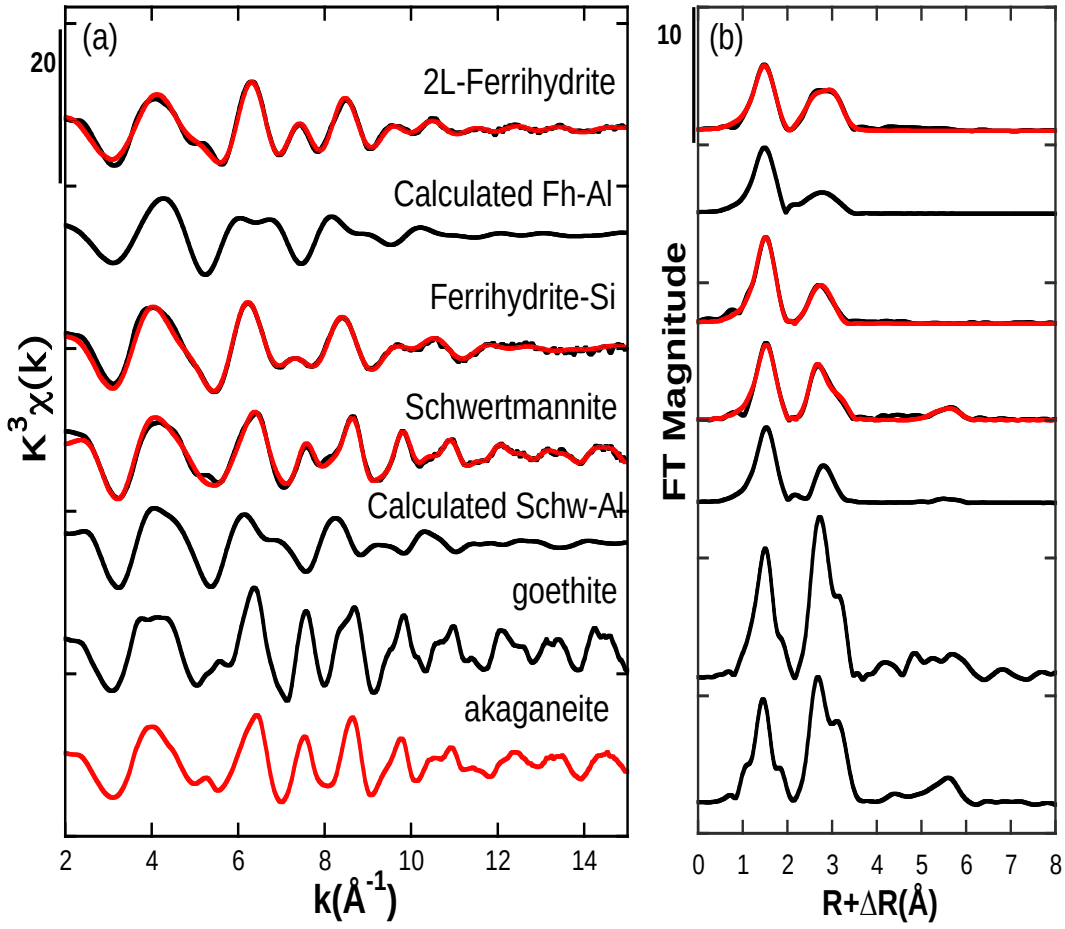


Figure SI-11. *Fe K-edge EXAFS spectra of selected reference compounds akaganeite, goethite, schwertmannite, calculated Aluminum-Schwertmannite (Calc Schw-Al), 2lines-ferrihydrite and calculated Aluminum-Ferrihydrite (Fh-Al) and Ferrrihydrite-Si (Fh-Si). Fit parameters for 2L-Ferrihydrite and schwertmannite, and details on the parameters used for generating the spectra of Calc Schw-Al and Calc Fh-Al are reported in Table SI-5.*

Table SI-5. *Results of the shell-by-shell fit of unfiltered k^3-weighted Fe K-edge EXAFS data for the reference compounds used for LCF fit in the present study: synthetic pure ferrihydrite 2-Lines (Fh2L), synthetic ferrihydrite-Si (Fh-Si), synthetic schwertmannite (Schw). Fixed shell-by-shell parameters for the calculating Fe K-edge EXAFS spectra of a pure aluminous ferrihydrite end member (Calc Fh-Al) and of a pure aluminous schwertmannite end member (Calc Schw-Al) are also reported. (Figure SI-11).*

Sample	R(Å)	N	(Å)	ΔE_0(eV)	CHI^2_{FT}
Ferrihydrite (Fh2L)	1.90	1.8 Fe-O	0.07	1.16	0.03
	2.02	1.9 Fe-O	-	-	
	2.98	1.1 Fe-Fe	0.09	-	
	3.09	1.2 Fe-Fe	-	-	
	3.44	1.9 Fe-Fe	-		
Calculated Fh-Al	1.90 (f)	1.8 Fe-O (f)	0.07 (f)	1.16 (f)	
	2.02 (f)	1.9 Fe-O (f)	-	-	
	2.98 (f)	1.1 Fe-Al (f)	0.09 (f)	-	
	3.09 (f)	1.2 Fe-Al (f)	-	-	
	3.44 (f)	1.9 Fe-Al (f)	-	-	
Ferrihydrite-Si (Fh-Si)	1.92	2.2 Fe-O	0.06	1.50	0.04
	2.04	2.1 Fe-O	-	-	
	3.07	1.1 Fe-Fe	0.09	-	
	3.30	1.8 Fe-Si	0.08	-	
Schwertmannite (510B)	1.94	2.2 Fe-O	0.07	5.36	0.04
	2.07	1.7 Fe-O	-	-	
	3.03	1.0 Fe-Fe	0.06	-	
	3.33	0.5 Fe-Fe	-	-	
	3.43	0.8 Fe-Fe	-	-	
	3.41	24 Fe-OO	-	-	
	5.57	0.6 Fe-Fe	-	-	
	6.02	0.50 FeFeFeFe	-	-	
Calculated Schw-Al	1.94 (f)	2.2 Fe-O (f)	0.07 (f)	5.36 (f)	
	2.07 (f)	1.7 Fe-O (f)	-	-	
	3.03 (f)	1.0 Fe-Al (f)	0.06 (f)	-	
	3.33 (f)	0.5 Fe-Al (f)	-	-	
	3.43 (f)	0.8 Fe-Al (f)	-	-	
	3.41 (f)	24 Fe-OO (f)	-	-	
	5.57 (f)	0.6 Fe-Al (f)	-	-	
	6.02 (f)	0.50 Fe-AlAlAl (f)	-	-	

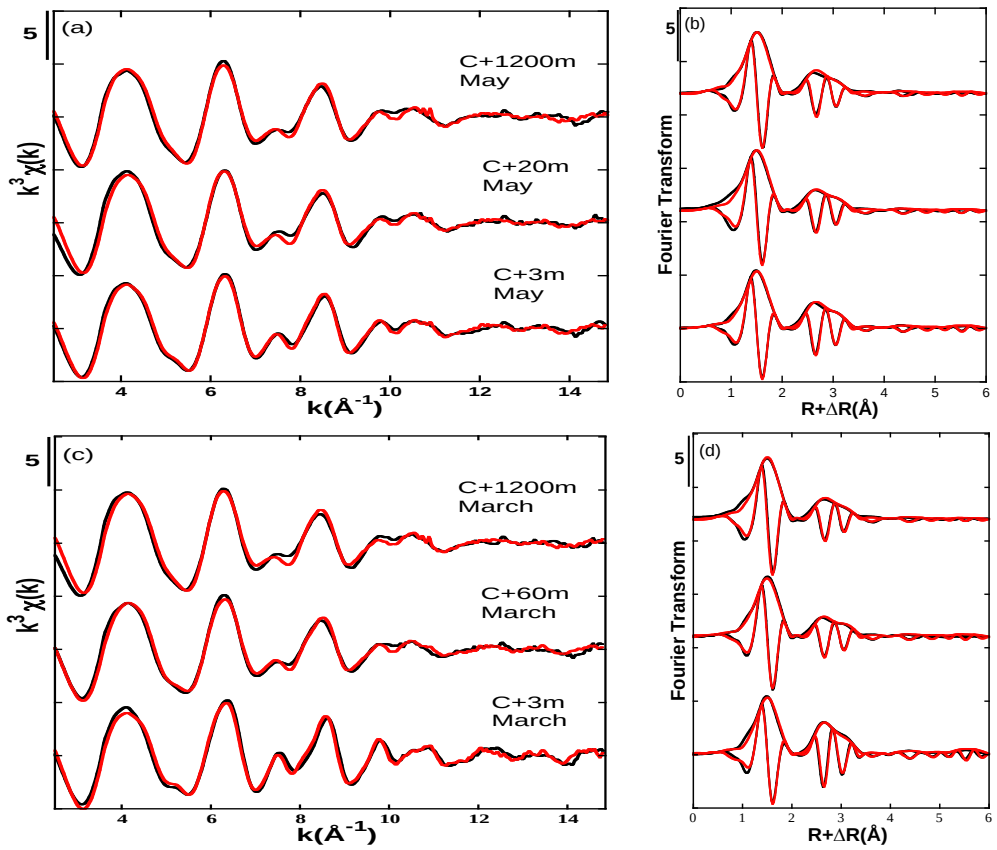


Figure SI-12. *Linear Combination Fit (LCF) of unfiltered k^3-weighted EXAFS spectra at the Fe K-edge for the Amous River sediment samples collected in (a) May 2003 and (c) March 2003. Experimental spectra and least-squares linear combination fits are displayed as black and red solid lines, respectively. Model compound spectra used in these LCF are reported in Fig.SI-11 and in Table SI-5. They include: synthetic 2lines ferrihydrite (Fh2L), Ferrihydritee-Si (Fh-Si), schwertmannite and a calculated spectrum for Fe in an aluminous ferrihydrite end member (Calc Al-Fh). Fourier transforms of the experimental and calculated spectra are displayed in (b) and (d). Fitted proportions of the spectral components are reported Table SI-6.*

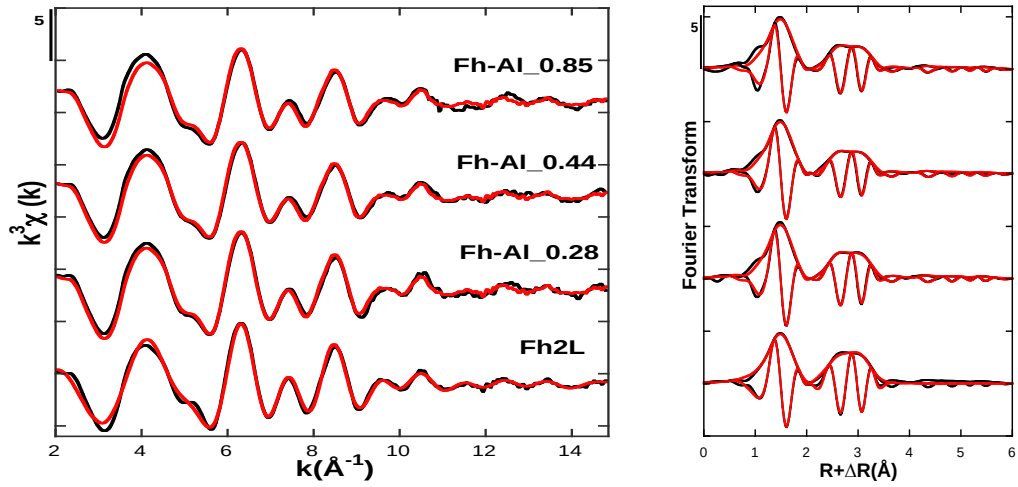


Figure SI-13. *Linear Combination Fit (LCF) of unfiltered k^3-weighted EXAFS spectra at the Fe K-edge for Al-free and Al-bearing ferrihydrite samples (a). Model compound spectra used in these LCF fits are reported in Fig.SI-11 and in Table SI-5. They include: synthetic pure 2-lines ferrihydrite (Fh2L), and a calculated spectrum for Fe in an aluminous ferrihydrite end member (Calc Al-Fh).Fourier transforms of the experimental and calculated spectra are also shown. Fitted proportions of the spectral components are reported in Table SI-6.*

Table SI-6. *Results of the linear combination fit (LCF) of the Fe K-edge EXAFS for the Amous River sediments and for synthetic Al-free and Al-bearing Fh samples. LCF was performed over the 2.5–15A^{-1} k-range. Relative accuracy on spectral components are estimated to ± 20%. Results of the proportions of the fitting components normalized to a sum of 100% are displayed in Figure III-4.*

Samples	Fh-2L %	Calc Fh-Al[a] %	Fh-Si %	Schw %	Sum %	Fe/∑* EXAFS (mol/mol)	Al/∑* EXAFS (mol/mol)	Si/∑* EXAFS (mol% mol	Fe/∑# EDX-SEM (mol/mol)	Al/∑# EDX-SEM (mol/mol)	Si/∑# EDX_SEM (mol/mol)
C+3m March03	34	14	0	56	104	0.71	0.29	0	0.73	0.23	0.04
C+60m March03	53	39	0	21	112	0.58	0.42	0	0.61	0.32	0.08
C+1200m March03	36	31	33	11	110	0.57	0.31	0.12	0.62	0.21	0.17
C+3m May03	43	17	17	26	103	0.69	0.22	0.08	0.69	0.17	0.14
C+20m May03	43	32	22	14	111	0.59	0.33	0.09	0.67	0.24	0.09
C+1200m May03	29	24	37	16	106	0.58	0.27	0.15	0.58	0.25	0.16
Fh-2L	100	0		0	100		0				
Fh-Al0.28	92	15		0	107		0.14				
Fh-Al0.44	83	21		0	104		0.20				
Fh-Al0.85	83	17		0	100		0.17				

[a] calculated spectrum for Fe in an aluminous ferrihydrite end member (see text).
* ∑ = [%Fh-2L + %Calc Fh-Al + %Fh-Si]

According to the expected chemical composition of our Fh-Si model compound sample prepared with a Si/Fe ratio of 0.8 mol/mol in solution (Si/Fe = 0.6 mol/mol in the solid phase (Voegelin et al., 2010):

Fe/∑ = [%Fh-2L + 0.625 %Fh-Si] / [%Fh-2L + %Calc Fh-Al + %Fh-Si]

#∑ = [%Fe + % Al + % Si]

According to the chemical composition determined using EDXS for natural samples :

Fe/∑ = [%Fe] / [%Fe+ %Al + % Si]

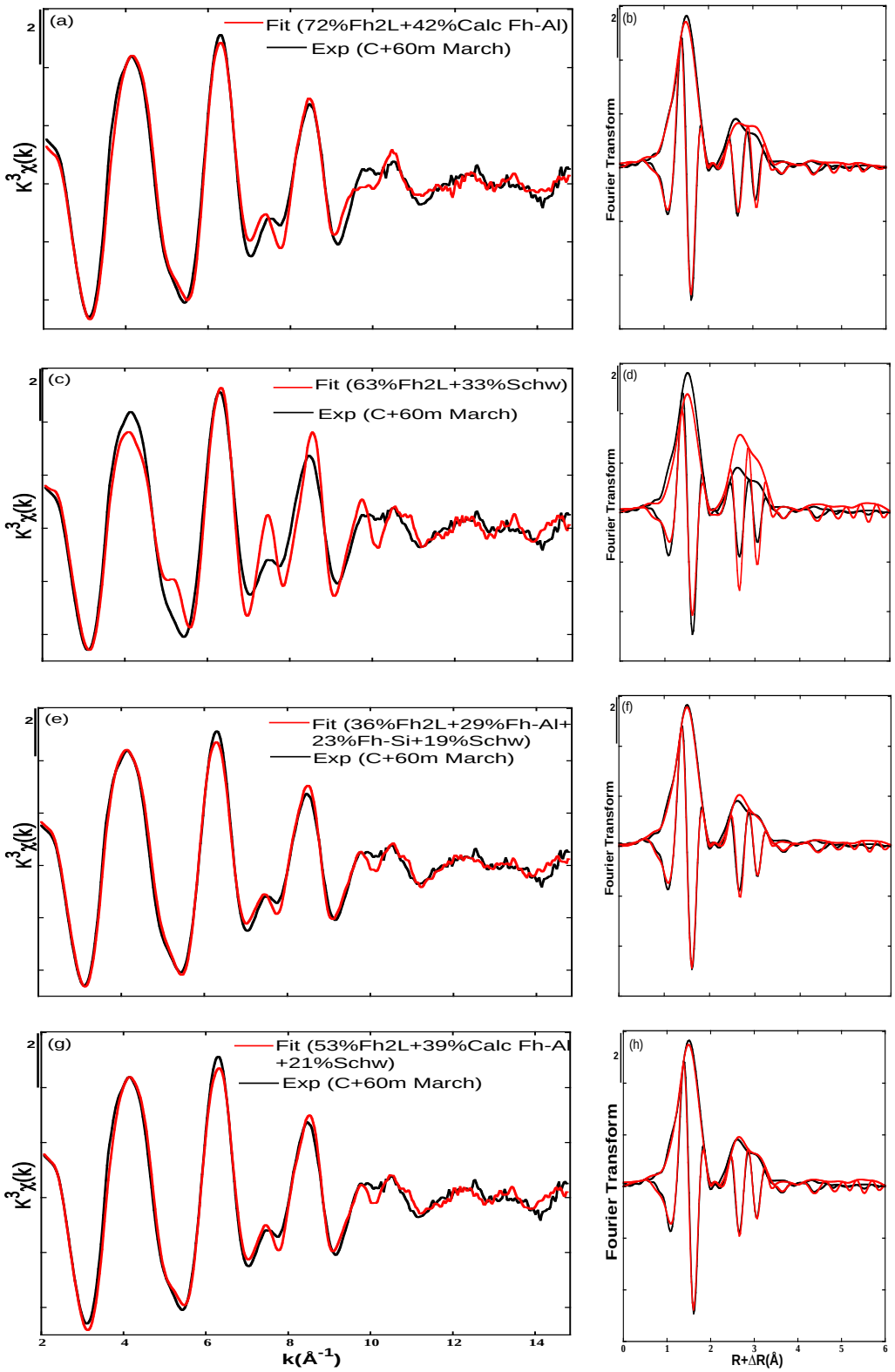


Figure SI-14. *Comparison of different LCFits for the unfiltered k^3-weighted EXAFS spectra at the Fe K-edge for the sample C+60m March. Experimental spectra and least-squares linear combination fits are displayed as black and red solid lines, respectively.*

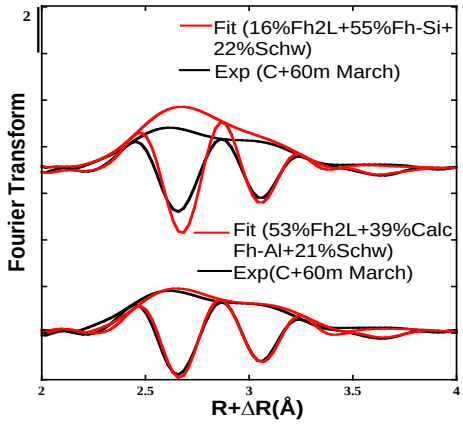


Figure SI-15. *Comparison of the FT for different LCF fits for the unfiltered k^3-weighted EXAFS spectra at the Fe K-edge for sample C+60m March. A poor fit is obtained by including a Fh-Si component (up) instead of an Fh-Al component (bottom). Experimental and calculated spectra are displayed as black and red solid lines, respectively.*

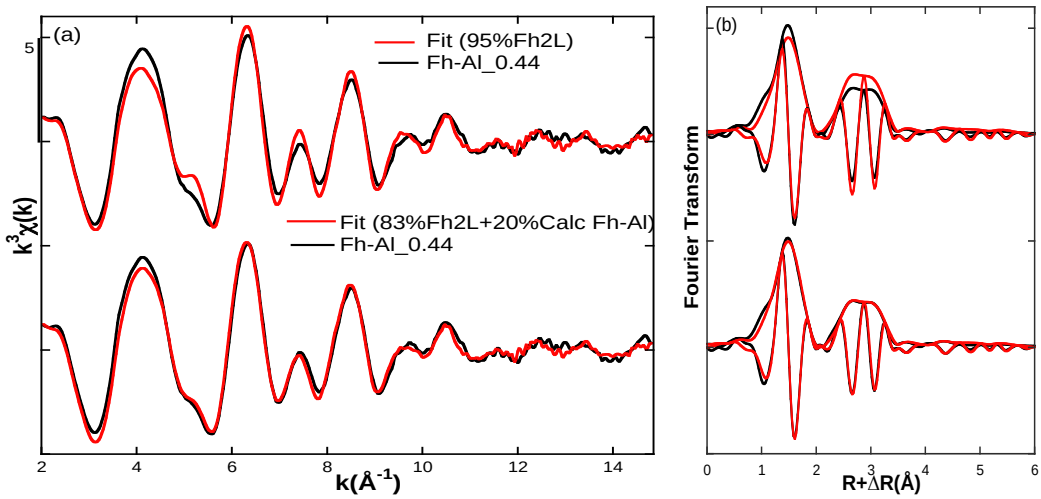


Figure SI-16. *Comparison of LCfits for the unfiltered k^3-weighted EXAFS spectra at the Fe K-edge for the synthetic sample Fh-Al_0.44, showing the contribution of the Fh-Al component. Experimental and calculated spectra are displayed as black and red solid lines, respectively.*

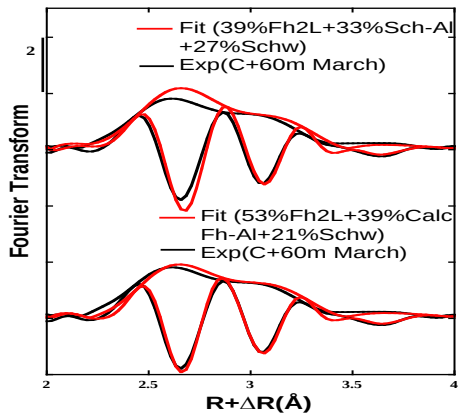


Figure SI-17. *Comparison of two LCF fit solutions for Fe-K edge k^3-weighted EXAFS data of the sediment sample (C+20m May). Details of the second shell RDFs obtained by including either a calculated aluminous ferrihydrite end-member (Calc Fh-Al; bottom) or an aluminous schwertmannite end-member (Calc Schw-Al; up) in the fit. Experimental curves and fitting curves are displayed as black and red lines, respectively.*

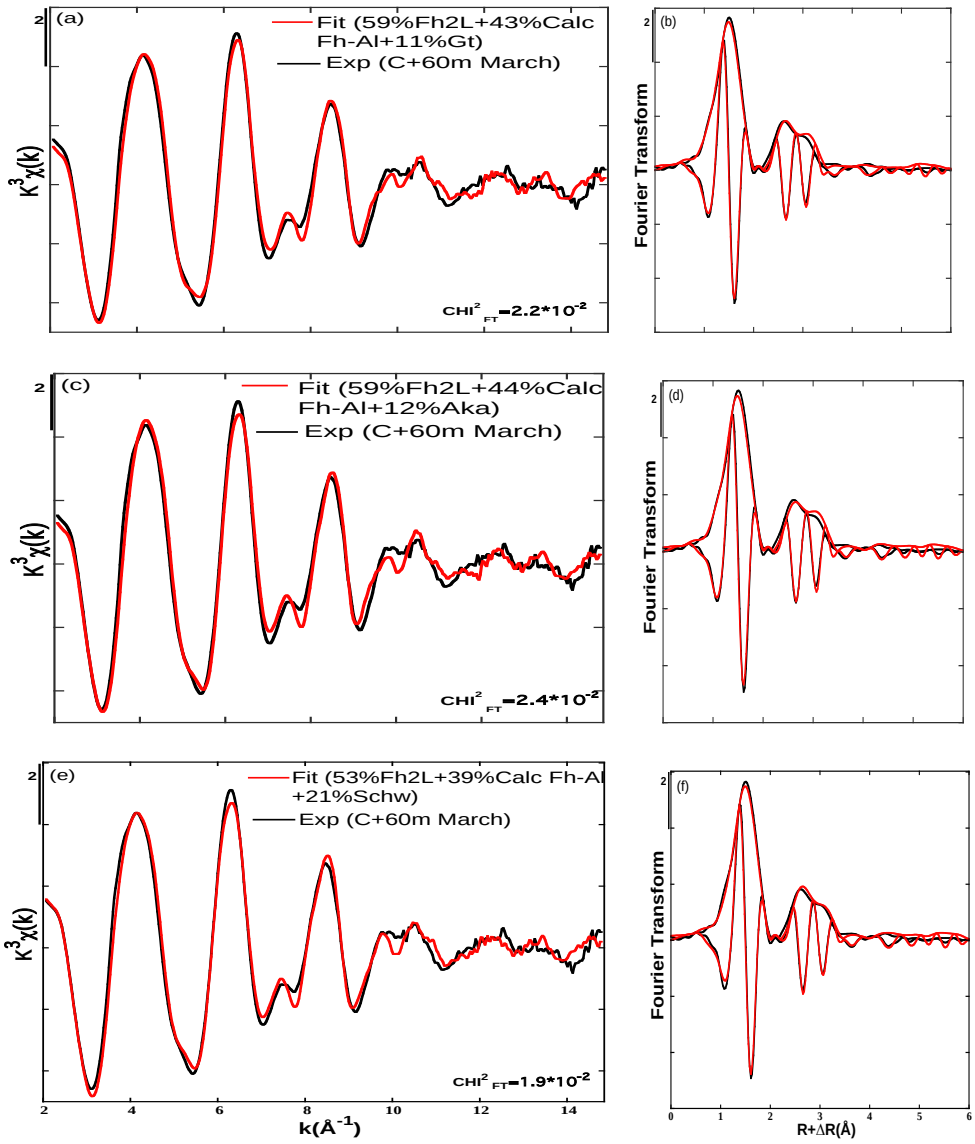


Figure SI-18. Comparison of various LCF fit solutions for the unfiltered k^3-weighted EXAFS spectra at the Fe K-edge for the C+20m May sediment sample. The fit presented include either a schwertmannite (e, f) goethite (a, b) or akaganeite (c, d) component, in addition to the Fh components. Experimental spectra and least-squares linear combination fits are displayed as black and red solid lines, respectively. Fourier transforms of the experimental and calculated spectra are shown in (b, d, f).

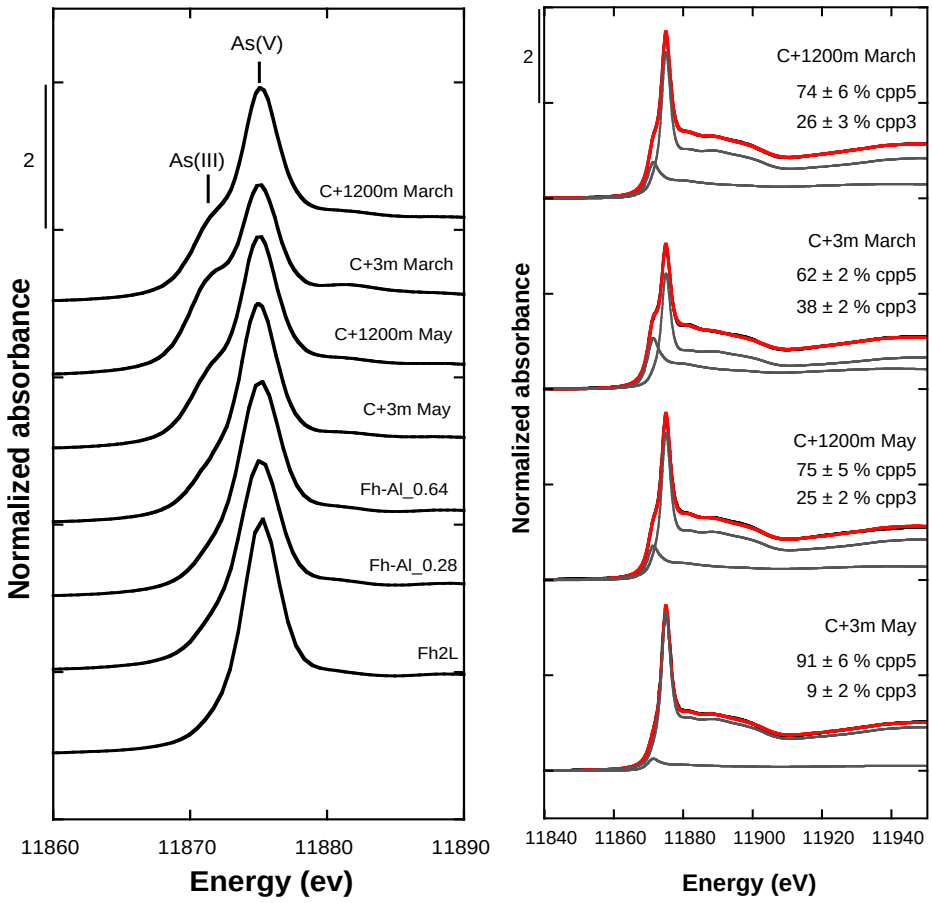


Figure SI-19. *As K-edge XANES spectra of the natural and synthetic samples studied. Linear Combination Fit (LCF) of the Amous River sediment samples data indicate the predominance of As(V) with spatial and temporal variations of the As(III):As(V) ratio. Experimental and calculated curves are displayed as black and red solid lines, respectively. Fitting components displayed below each fit correspond to weighted experimental spectra of synthetic As(V)- or As(III)-Fe(III) amorphous oxyhydroxides coprecipitates (cpp5 and cpp3, respectively) (Cancès et al., 2005).*

Table SI-7. *Results of shell-by-shell fitting of unfiltered Arsenic K-Edge EXAFS data for the As(V)-rich Amous River sediment samples and for the synthetic As(V) sorbed Fh samples. R(Å): interatomic distances; N : number of neighbors; s (Å) : Debye-Waller factor, ΔE_0 (eV) difference between the user-defined threshold energy and the experimentally determined threshold energy in electron volts; CHI^2_{FT}, goodness of fit.*

Sample	*R*(Å)	*N*	σ (Å)	ΔE_0 (eV)	CHI^2_{FT}
	1.69	3.8 As-O	0.06	3.8	0.08
C+1200m May	3.10	12 As-O-O(f)	-	-	-
	3.28	1.4 As-Fe	0.10	-	-
	1.69	3.9 As-O	0.05	4.7	0.08
C+3m May	3.11	12 As-O-O(f)	-	-	-
	3.29	1.6 As-Fe	0.10	-	-
	1.69	4.1 As-O	0.05	5.1	0.19
Fh-Al_0.64	3.08	12 As-O-O(f)	-	-	-
	3.28	1.0 As-Fe	0.08	-	-
	1.68	4.0 As-O	0.05	4.2	0.13
Fh-Al_0.28	3.10	12 As-O-O(f)	-	-	-
	3.29	1.1 As-Fe	0.08	-	-
	1.69	4.3 As-O	0.04	4.8	0.19
Fh2L	3.06	12 As-O-O(f)	-	-	-
	3.27	1.4 As-Fe	0.08	-	-

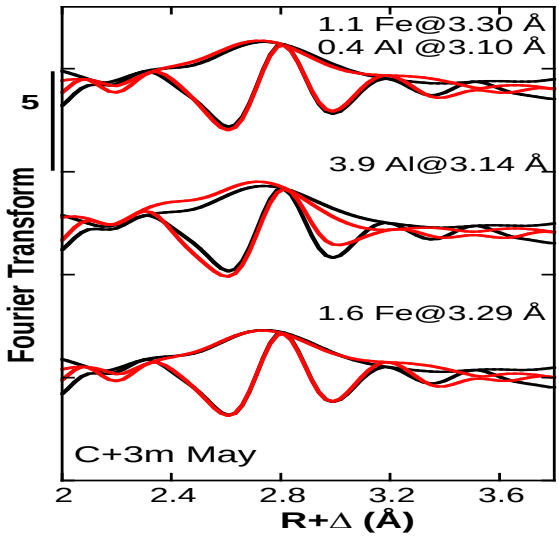


Figure SI-20. *Details of the Fourier Transform obtained from the fitting of the unfiltered As K-edge k^3-weighted EXAFS spectra of the sediment sample (C+3m May), using a single As-Fe shell (bottom), a single As-Al shell (middle), or both an As-Fe and an As-Al shells (up). All fits contain an As-O-O MS contribution fixed at 12 paths at 3.10±0.3 Å within the AsO_4 tetrahedron (Table SI-7). Experimental and calculatedcurves are displayed as black and red solid lines, respectively. Goodness of fit values $CHI2_{FT}$ are 0.09 and 0.08 for the Fe & Al shells fit (top) and Fe shell fit (bottom).*

Chapitre IV

Arsenate and Arsenite Adsorption onto Al-containing ferrihydrites

IV. Arsenate and Arsenite Adsorption onto Al-containing ferrihydrites

Intérêt et résumé de l'étude

Nous avons montré dans le chapitre précédent que les ferrihydrites (Fh) naturelles contiennent souvent des impuretés telles que l'aluminium (20-30 mol% Al) qui peuvent influencer sa réactivité chimique vis à vis des metalloides, comme l'arsenic. L'arsenic est un élément métallique toxique, dont la concentration naturelle dans les eaux et les sols peut être fortement accentuée suite aux activités anthropiques (e.g mine de Carnoulès). Il constitue alors un réel danger pour la biodiversité et les organismes vivants, commandant la mise en œuvre de procédés de décontamination les moins polluants possibles.

Ce chapitre a pour objectif d'évaluer l'influence de l'aluminium sur le piégeage de l'arsenic par la Fh. Les expériences d'adsorption de l'arsenic sur des Fh synthétiques contenant des concentrations variables en aluminium ont été réalisées à pH 6, un valeur similaire à celle mesurée dans les eaux de la confluence Amous–Reigous. Ces expériences permettent de mieux évaluer le transport et le cycle de l'arsenic dans les systèmes aquatiques, comme dans la rivière Amous.

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité du piégeage de l'arsenic dépend fortement de la présence d'aluminium dans la Fh et de l'état d'oxydation de l'arsenic. En effet, à pH 6, l'adsorption de As(III) diminue fortement avec le rapport Al/Fe, tandis que l'adsorption de As(V) augmente avec le rapport Al/Fe. La spectroscopie EXAFS suggère que As(III), ainsi qu'une fraction de As(V), forme des complexes de surface bidentate similaires sur les Fh alumineuses ou non-alumineuses, sans évidence de complexation sur les sites aluminols de la surface. Les affinités relatives de As(III) et As(V) pour les sites Fe-OH et Al-OH sont discutées au regard des données disponibles dans la littérature.

Arsenate and Arsenite Adsorption onto Al-containing ferrihydrites

Areej Adra[1], Guillaume Morin[1*], Georges Ona-Nguema[1], Jessica Brest[1]

[1] Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Universités – UPMC Univ Paris 06, UMR 7590 CNRS, Muséum National d'Histoire Naturelle, IRD UMR 206, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France.

Corresponding Author: guillaume.morin@impmc.upmc.fr

In preparation for *Journal of Colloid and Interface Science*

ABSTRACT

Natural ferrihydrites (Fh) often contain impurities such as aluminum, which can impact their chemical reactivity with respect to metal(loid) adsorption. The status of aluminum in Fh, and its role on the surface properties of Fh is still scarcely documented. We recently show that aluminous Fh forming after neutralization of Acid Mine Drainage to pH~6 can incorporate as much as 20-30 mol% Al in their structure. Furthermore these aluminous Fh play a major role in removing arsenic from such contaminated waters. In the present study, we have investigated the influence of Al on the surface properties of such material by conducting As(III) and As(V) adsorption experiments on synthetic Al-free and Al-bearing ferrihydrite at pH 6 . Overall, our results reveal that both the sorption affinity and the sorption density slightly increase for As(V) and dramatically decrease for As(III) when increasing the Al:Fe molar ratio in Fh. Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS) results does not give evidences for inner-sphere complexation of As(III) or As(V) to surface AlO_6 octahedra in the sorption samples studied. In contrast EXAFS analysis indicated that the $As^{III}O_3$ pyramid binds to FeO_6 octahedra on both Al-free Fh and Al-bearing Fh, by forming bidentate mononuclear edge-sharing (^2E) and bidentate binuclear corner-sharing (^2C) surface complexes, characterized by As-Fe distances of 2.9 Å and 3.4 Å, respectively. EXAFS data for As(V) sorption samples suggest that the As^VO_4 tetrahedron forms minor amounts of bidentate binuclear corner-sharing (^2C) complex on both Al-bearing and Al-free Fh, with a characteristic As-Fe distance of 3.3 Å. By analogy with the As(V) sorption behavior on other Fe-oxides mineral surfaces, the formation of As(V) outer-sphere surface complexes hydrogen-bonded to both =Al-OH and =Fe-OH surface sites, could explain the high affinity of the AsO_4 tetrahedra for aluminous Fh.

IV.1. INTRODUCTION

The arsenic problem has attracted considerable attention for the last decades due to the adverse effects of this element on human health and because major natural and anthropogenic inputs of arsenic to the environment have been identified worldwide (Smedley et al., 2002). In aqueous systems, inorganic arsenic mainly occurs under (+III) and (+V) oxidation states, as arsenious acid and arsenate oxyanions respectively, depending on redox and pH conditions. Several methods have been successfully developed for arsenic removal from contaminated water, which include ion exchange, reverse osmosis, bio-conversion to arsine, as well as coprecipitation with -or adsorption to - iron and aluminium (oxy)hydroxides. These latter sorption or coprecipitation processes are the most cost effective and commonly used method for arsenic removal from contaminated drinking water (Hering et al., 1996). However, the pH dependence of As(III) and As(V) adsorption significantly differ on iron and aluminum (oxy)hydroxides. Indeed, As(V) retention on ferrihydrite is usually maximum at pH 3-5, compared to the As(III) retention maximum that is approximately at pH 8-10 (Raven et al., 1998 ; Dixit et al., 2003). Furthermore, As(III) is considerably less adsorbed than As(V) on aluminum (oxy)hydroxides in a wide pH range (Ferguson and Anderson., 1974). The As(V) adsorption maximum on amorphous aluminum hydroxide occurs at approximately pH 4-4.5 (Anderson et al., 1976). Consequently, iron oxyhydroxide is usually considered to be a superior arsenic adsorbent compared to aluminum hydroxide (Gulledge and Oconnor., 1973 ; Hering et al., 1997).

Coprecipitated Al:Fe (oxy)hydroxides could present an interesting alternative for arsenic treatment especially because they might be more stable than pure Fh. Indeed, reductive dissolution of iron oxyhydroxides is usually slower when they contain aluminium. For example, bacterial reduction rate of Fh containing 13 mol% Al has been shown to be 50% lower than of pure ferrihydrite (Ekstrom et al., 2010). The incorporation of aluminum was also shown to influence surface area, particle size, structural disorder, and abiotic dissolution rates in the same study. An increase of Al substitution in hematite and goethite also decreased the rate of reductive dissolution by dithionite (Torrent et al., 1987).

In addition, most crystalline iron (oxyhydr)oxides in soils are known to be aluminum substituted (Schwertman and Taylor., 1989 ; Cornell and Schwertmann, 2003). Furthermore, recent studies have given evidences for the incorporation of Al^{3+} in the structure of synthetic (Cismasu et al. 2012) and natural (Adra et al., 2013) ferrihydrite, with Al for Fe substitution rates reaching up to 20–30 mol% Al. Therefore, it is essential to understand the sorption

mechanisms of trace metals and metalloids as arsenic on Al-substituted Fe (oxyhydr)oxydes to better predict the retention of these elements in soils, as it was recently shown for zinc (Cismasu et al. 2013).

The literature reveals inconsistencies as to whether Al-containing Fh or Al-free Fh are the most effective for arsenic removal. In a recent study, Robins et al. (2005) have reported that removal of arsenic was enhanced during coprecipitation of As(V) with Fe(III) and Al(III) at a 1:1 Al:Fe molar ratio compared to either Fe(III) or Al(III) alone at circumneutral pH. Maximum arsenic loading reached approximately 23 mg/g for Al-bearing ferrihydrite and 18 mg/g for Al-free ferrihydrite. Moreover, a recent study by Jain et al., (2009) reported that aluminum chloride salts performed better than $FeCl_3$ and $FeCl_3/AlCl_3$ salts (Fe:Al = 1:1) in removing As(V) from water at pH 6.5; the removal efficiencies were in the following order $AlCl_3$> $FeCl_3$–$AlCl_3$> $FeCl_3$. On the contrary, Masue et al., (2007) have shown that arsenate adsorption was not affected significantly for ferrihydrites containing up to 20 mol% Al, and that As(V) uptake decreased for higher Al:Fe ratios.

Based on these contradictory results, an improved understanding of the mechanisms of arsenic adsorption to Al:Fe (oxy)hydroxides coprecipitates is needed to fully assess the potential use of such phases for arsenic treatment and to evaluate their role in As scavenging in natural systems. Here we examine As(V) and As(III) adsorption at pH 6 onto a series of synthetic Al-containing ferrihydrite samples with varying Al:Fe molar ratio. Our main goal is to evaluate the influence of Al associated to ferrihydrite on arsenic uptake and to better understand the cause of any changes in apparent surface reactivity by determining the nature of arsenic surface complexes using Extended X-ray Absorption Fine structure spectroscopy at the As K-edge.

IV.2. MATERIALS AND METHODS

IV.2.1. Synthetic Al-free and Al-bearing co-precipitated ferrihydrite samples

Al-free and Al-bearing ferrihydrite samples were prepared following the classical synthesis protocol for 2-Line ferrihydrite (Schwertman and Cornell., 1991) modified by including aluminium (Adra et al., 2013). Starting solutions for samples Al-free Fh, Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64 were prepared by mixing 0.2M $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ and $Al(NO_3)_3.9H_2O$ solutions in Al:Fe molar ratios of 0.0, 0.3 or 0.66, respectively. These solutions were neutralized to pH 7-8 using 1M NaOH under vigorous stirring during 30 minutes. Suspensions were then immediately centrifuged and the solids were washed twice with milli-Q water before vacuum drying. Samples Al-free Fh, Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64 are referred to as according to their Al:Fe molar ratio of 0, 0.28 and 0.64, respectively, as determined using Scanning Electron Microscopy (SEM) - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS). Previous EXAFS spectroscopy analyses of the samples at the Fe K-edge indicated that Al^{3+} substituted for Fe^{3+} into the ferrihydrite with local aluminium concentration within the 14-20 mol% Al range (Adra et al., 2013). However, powder X-ray Diffraction (XRD) analyses indicated that trace amount of gibbsite (a-$Al(OH)_3$) coexist with Al-substituted ferrihydrite for the highest Al:Fe molar ratio sample, i.e. Fh-Al0.64 (Figure SI-1). The specific surface areas (SSA) of the Fh samples, determined by the N_2 BET method, were 233, 209 and 198 m^2/g for Al-free Fh, Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64, respectively (Table SI-1).

IV.2.2. Arsenic sorption experiments

Arsenate and arsenite sorption experiments were conducted at pH 6.0 ± 0.1 and a ionic strength of 0.1 M NaCl using Al-free Fh, Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64 as sorbents. Arsenite sorption experiments were performed within a glove box under N_2 atmosphere. Solutions of NaCl, NaOH, sodium arsenate and sodium arsenite were prepared in O_2-free Milli-Q water. Suspensions of mineral sorbents were prepared by addition of 0.12 g of each Fh sample to 200mL of 0.1 M NaCl solution. Arsenate and arsenite 5mM stock solutions were prepared separately ; for arsenate by dissolving 0.0936 g of $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (Sigma) in 60 mL of O_2-free milli-Q water ; for arsenite by dissolving 0.065 g of $NaAsO_2$ in 100 mL of O_2-free milli-Q water. Appropriate volumes of the arsenic stock solution were added to suspensions of mineral sorbents to obtain initial As concentrations between 63 and 700 $\mu mol.L^{-1}$ (Tables SI-1 and SI-2) for samples Al-free Fh, Fh-Al0.28 and FhAl0.64, respectively, which corresponded to an expected maximum arsenic surface coverages of 1.05, 2.15, 3.22, 4.31, 5.01 $\mu mol.m^{-2}$

for all samples. The pH was adjusted to 6.0 ± 0.1 with a 0.5 M NaOH solution, and the volume was completed to 200 ml using a 0.1 M NaCl solution, after arsenic addition. The flasks were incubated for 24 h in darkness at 25°C and stirred at 500 rpm. After 24 h of incubation, the final pH of the suspensions, measured with a glass combination pH electrode, was 6,5 ± 0.2 for all experiments. Solids were harvested by centrifugation (8000 rpm for 25 min). The supernatant was filtered through a 0.2 µm cellulose membrane, acidified by adding a droplet 2M HNO_3, and stored at 4°C until analysis. The dissolved As concentration was determined by using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) with a detection limit of 0.01 $\mu mol.L^{-1}$.

The arsenic adsorption behavior was evaluated through the Langmuir adsorption maximum **(Γ_L)** and binding constant ($\mathbf{K_L}$) values obtained by linear regression analysis of the experimental sorption isotherm data using a Langmuir isotherm formula of the following form:

$$\mathbf{[As]_{final} / \Gamma_{final} = 1/\Gamma_L K_L + [As]_{final} /\Gamma_L}$$

Where Γ_{eq} ($\mu mol.m^{-2}$) is the equilibrium concentration of adsorbed arsenic per unit of sorbent surface, expressed surface, $\mathbf{[As]_{eq}}$ ($\mu mol.L^{-1}$) is the equilibrium concentration of arsenic in solution, $\mathbf{\Gamma_L}$ ($\mu mol.m^{-2}$) is the maximum sorption capacity of the surface and $\mathbf{K_L}$ is the effective Langmuir equilibrium constant at the pH investigated.

IV.2.3. EXAFS Data Collection and Analysis

The sorption samples corresponding to an expected arsenate or arsenite surface coverage of 1.0 $\mu mol.m^{-2}$ onto Al-free Fh, Fh-Al0.28 and FhAl0.64 were analyzed for arsenic speciation using Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectroscopy at the As K-edge. EXAFS spectra were collected at 10K in fluorescence detection mode using a CANBERRA 38 elements Ge array detector at the SAMBA beamline (SOLEIL, France) and using a CANBERRA 30 elements Ge array detector at the FAME BM30B beamline (ESRF, France) for the arsenite (this study) and arsenate (Adra et al. 2013) samples, respectively. X-ray absorption spectra were merged and normalized using the Athena program (Ravel et al., 2005) and EXAFS data were extracted using the XAFS program (Winterer et al., 1997). As K-edge $k^3\chi(k)$ EXAFS functions were least-squares fit using theoretical phase and amplitude function calculated with the FEFF 8 code (Ankudinov et al., 1998). The As-O, As-O-O, As-

Fe, and As-Al phase-shift and amplitude functions were extracted from the scorodite (Kitahama et al., 1975) and pharmacoalumite (Rumsey et al., 2010) crystal structures for As(V) and from the tooeleite (Morin et al., 2003) and fetiasite (Graeser et al., 1994) crystal structures for As(III). Shell-by-shell Least-Squares fits of the unfiltered experimental k^3-weighted χ(k) functions were performed in *k*-space using the plane-wave formalism following previously reported procedures As K-edge data (Maillot et al., 2013; Hohmann et al., 2011). The amplitude reduction factor S_0^2 was set to 1. Fast Fourier Transforms (FFT) of the experimental and calculated $k^3\chi(k)$ EXAFS functions were then obtained after apodization using a Kaiser window within the 2.0-14 $Å^{-1}$ k-range with a Bessel weight of 2.5. The fit quality was estimated using the following reduced χ^2 expression:

$$\chi^2_{FT} = \frac{N_{ind}}{(N_{ind} - p).n} \sum_{i=1}^{n} \left(\|FT\|_{\mathrm{exp}_i} - \|FT\|_{\mathrm{calc}_i} \right)^2$$

where N_{ind} $(2\Delta k \Delta R)/\pi)$ is the number of independent parameters, "p" is the number of free fit parameters, "n" is the number of data points fitted, and $||FT||_{exp}$ and $||FT||_{calc}$ are the experimental and theoretical Fourier transform magnitudes, respectively over the 0 to 11 Å *R*-range.

IV.3. RESULTS

IV.3.1. Local structure of the Al-bearing ferrihydrites sorbents

The crystal chemistry of the Al-bearing Fh samples (Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64) used as arsenic sorbents in the present study, was investigated by Adra et al., (2013). Based on EXAFS analyis at the Fe K-edge, the results of this previous study suggest that Al^{3+} substitutes for Fe^{3+} in the structure of these synthetic ferrihydrites with local concentration ranging between 15 and 20 mol%, which is lower than the total Al concentration in these samples, i.e. 0.28 and 0.64 mol% Al. In the Fh-Al0.64, a small fraction of the excess of aluminum occurs as gibbsite that is detected in minor amount by XRD (Figure SI-1). However, the proportion of gibbsite in this sample appears to be below the detection limit of Fourier-Transform Spectroscopy as indicated by the absence of narrow peaks related to stretching modes of gibbsite (Balan et al., 2006) (Figure SI-2). The presence of amorphous aluminum hydroxides (HAO) can not be excluded. It has not been possible to identify the nature of such aluminous phases as the spectra of the Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64 samples was difficult to decompose as linear combinations of the FTIR spectra of Al-free Fh and HAO (Figure SI-3).

IV.3.2. Arsenic Adsorption Isotherms

The sorption behavior of arsenate and arsenite significantly differed with respect to the Al:Fe ratio in the Fh sorbents (Figure IV-1). Indeed, when increasing the Al:Fe ratio in the sorbent, for the highest initial As loading, the fraction of adsorbed arsenate increased from 55% for Al-free Fh, to 69% for Fh-Al0.28, and to 81% for Fh-Al0.64, while the fraction of sorbed arsenite decreased from 81% for Al-free Fh, to 68% for Fh-Al0.28 and to 52% for Fh-Al0.64 (Table SI-2). This trend was fully confirmed by the analysis of the full isotherms. Langmuir equation was used for this purpose because it provided a better fitting to the experimental isotherm data for both arsenite and arsenate than the Freundlich equation (Figure IV-2). According to this analysis, the adsorption maxima increased for arsenate, i.e. Γ_{max} = 2.8, 3.5 and 4.1 µmol/m^2, and decreased for arsenite, i.e. Γ_{max} = 5.2, 4.8 and 2.6 µmol/m^2, with increasing the aluminum content in the Fh sorbent, i.e. for Al-free Fh, Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64, respectively (Table IV-1). Langmuir binding constant (K_L) roughly followed the same trend although K_L values for arsenate were similar for Al-free Fh and Fh-Al0.28, and those for arsenite were similar for Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64 (Table IV-1).

The arsenite adsorption density did not reach a plateau in the sorption experiments with the aluminous Fh samples (Figure IV-1b). Moreover, for these sorbents, the slope of the As(III) isotherm increases with As loading, when $[As]_{eq}$ values exceeds 200 µM. This behavior could be explained by surface precipitation of arsenite on the surface of the aluminous Fh samples at high arsenite loading. Such surface precipitation processes have been suggested for high arsenite loading sorption experiments by Raven et al. (1998) on Fh, and by Morin et al. (2009) on magnetite, based on HRTEM and EXAFS analyses.

Table IV-1. *Langmuir binding constants (K_L) and adsorption maxima (Γ_{max}) obtained by fitting the As(V) and As(III) sorption data on Al-free Fh, Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64 at pH 6 to a Langmuir isotherm. Linear regression correlation coefficients are given (R^2),*

		As(V)			As(III)		
Adsorbent	SSA ($m^2.g^{-2}$)	Γ_{max} ($\mu mol.m^{-2}$)	K_L ($L.\mu mol^{-1}$)	R^2	Γ_{max} ($\mu mol.m^{-2}$)	K_L ($L.\mu mol^{-1}$)	R^2
Al-free Fh	233	2.8	0.9	0.99	5.2	0.03	0.99
Fh-Al0.28	209	3.5	1.0	0.99	4.8	0.01	0.97
Fh-Al0.64	198	4.1	0.4	0.99	2.6	0.01	0.99
Fh2L[a]		4.3			5.8		

[a] from Dixit et al. (2003).

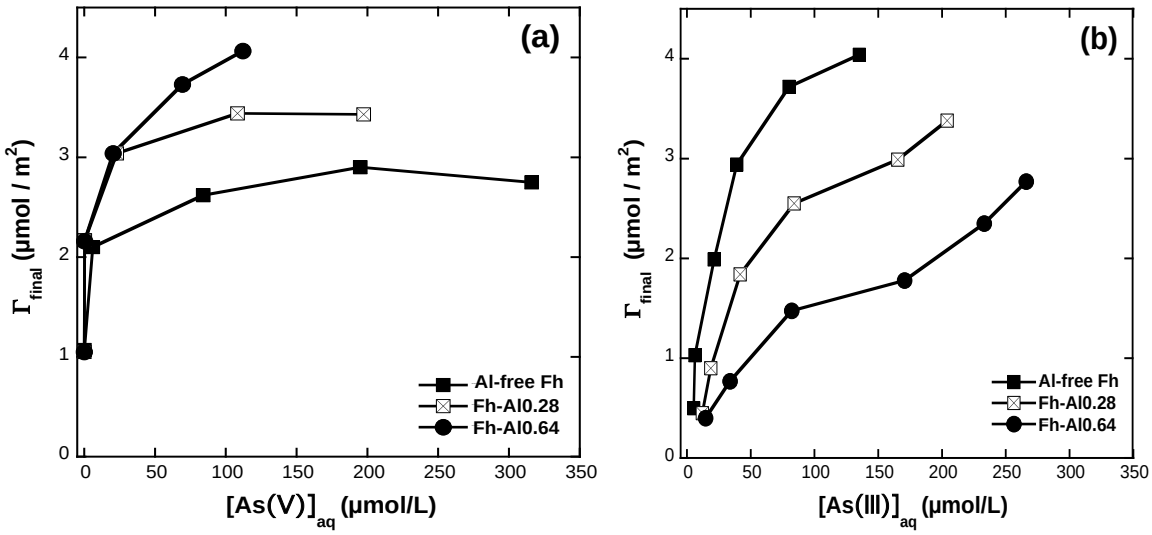


Figure IV-1. *Arsenic sorption at the surface of Al-free Fh (solid square), Fh-Al0.28 (white square) and Fh-Al0.64 (solid circle). Panel (a) corresponds to As(V) sorption experiments, and panel (b) shows As(III) sorption experiments; the corresponding surface coverage values are listed in Table SI-2. Isotherm data were collected at pH 6, at various initial As concentrations from 63 to 700 µmol/L. The specific surface areas (SSA) were 233, 209 and 198 m^2/g for Al-free Fh, Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64, respectively. The x axis is the concentration of As(III) remaining in solution, and the y axis represents the normalized As surface coverage $\Gamma_{As\ sorbed}$ ($\mu mol/m^2$).*

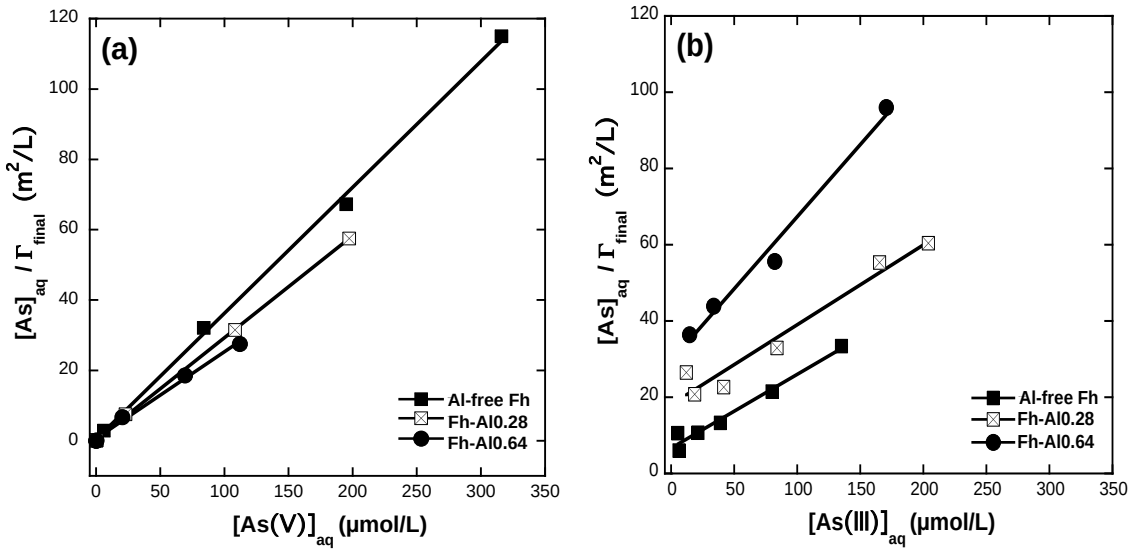


Figure IV-2. *Langmuir isotherm for arsenite sorption at pH 6 ± 0.3 on Al-free Fh, Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64 at various initial As concentrations from 150 to 700 µmol/L. Panel (a) corresponds to As(V) sorption experiments, and panel (b) shows As(III) sorption experiments. Parameters in the Langmuir adsorption equation are shown in the Table IV-1.*

IV.3.3. X-ray Absorption Spectroscopy at the As K-Edge

Results of the shell-by-shell fit of unfiltered k^3-weighted EXAFS spectra for the As(III)- and As(V)-sorbed Al-free Fh, Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64 samples with low surface coverage (1.0 µmol/m^2 are displayed in (Figure IV-3) and partial k^3-weighted (k) EXAFS functions of first shell and second shell for As(III) was showed in Figure SI-6. Corresponding fitting parameters are given in Table IV-2.

The arsenate sorption samples were analyzed by EXAFS in a previous study by Adra et al., (2013) (Figure IV-3 c,d) and fitting results indicate a single As-Fe correlation at a distance of 3.29 ± 0.05 Å interpreted as arising from inner-sphere bidentate binuclear corner-sharing (^2C) complexes, linking AsO_4 tetrahedra to the corners of two adjacent FeO_6 octahedra from the Fh surface.

For arsenite sorption samples, the first-neighbor contribution to the EXAFS was satisfactorily fit by 2.5 ± 0.5 Å oxygen atoms at an As-O distance of 1.78 ± 0.02 Å consistent with the 1.79 ± 0.01 Å value expected for the AsO_3 pyramidal molecule (e.g., Ona-Nguema et al. 2005; Manning et al., 1998). The second-neighbor contributions to the EXAFS data was fit using two As-Fe pairs at distances of 2.9 ± 0.03 and 3.4 ± 0.05 Å, together with a multiple-scattering (MS) contribution corresponding to the six As-O-O paths within the AsO_3 pyramidal molecule. The number of neighbors associated with this MS contribution was fixed at the expected value, i.e., six As-O-O paths. The number of neighbors was similar (0.4 ± 0.1 Fe atoms) for the As-Fe pairs at 2.9 Å and 3.4 Å (Table IV-2). Fitting the Al-free Fh spectrum using only one As-Fe shell at 3.4 Å yields a significant discrepancy between the experimental and calculated spectra (Figure SI-4). A better fit is obtained by including an additional As-Fe shell at 2.9 Å (Figure SI-4). According to Ona-Nguema et al. (2005) the corresponding atomic arrangements can be inferred from the know geometry of As-Fe linkages in the structure of arsenite-iron minerals as fetiasite (Graeser et al., 1994), ludlockite (Cooper et al., 1996), and schneiderhohnite (Hawthorne et al., 1985), as well as tooeleite (Morin et al., 2007). The As-Fe distance at 2.9 Å can be ascribed to bidentate mononuclear edge-sharing (^2E) complexes, for which the average As-Fe distance is 2.9 ± 0.1 Å in schneiderhohnite. The As-Fe distance of 3.3-3.4 Å can be assigned to bidentate binuclear corner-sharing (^2C) complexes, where the bridging arsenite is bonded to adjacent apexes of edge-sharing iron octahedra.

Indeed, the average As-Fe distances is 3.3 ± 0.1 Å for similar geometries in the ludlockite and

schneiderhonite structures. On the basis of these assignments, the As(III) surface complexes are similar on Al-free Fh, Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64 surfaces and they correspond to inner-sphere complexes of type bidentate mononuclear edge-sharing (^2E) and bidentate binuclear corner-sharing (^2C) complexes (Figure IV-4).

All attempts to include an As-Al contribution path in the fit of Fh-Al samples, either replacing the As-Fe path or in addition to As-Fe paths, did not improve the fits (Figure SI- 5). The absence of As-Al pair correlations in our fit results may be due either to an actual lack of As-O-Al bonds at the Fh-Al surfaces, or to the difficulty to detect Al neighbors because of their lower backscattering power than Fe atoms and because possible out-of-phase interference between As-Al and As-Fe pairs.

Table IV-2. *Results of shell-by-shell fitting of unfiltered Arsenic K-edge EXAFS data for the synthetic As(III)- and As(V)-sorbed Al-free Fh, Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64 samples. R (Å): interatomic distances; N: number of neighbors; s (Å): Debye-Waller factor, ΔE_0 (eV): threshold energy difference shift in electron volts; CHI^2_{FT}: goodness of fit ;*(f) *Fixed parameter.*

Sample	*R* (Å)	*N*	*σ* (Å)	ΔE_0 (eV)	CHI^2_{FT}
As(III)/ Al-free Fh	1.78	2.5 As-O	0.07	17	0.05
	3.15	6.0 As-O-O (f)	_	-	-
	2.95	0.4 As-Fe	0.06	-	-
	3.41	0.3 As-Fe	-	-	-
As(III)/ Fh-Al0.28	1.78	2.5 As-O	0.06	16	0.05
	3.17	6.0 As-O-O (f)	-	-	-
	2.94	0.3 As-Fe	0.06	-	-
	3.40	0.3 As-Fe	-	-	-
As(III)/ Fh-Al0.64	1.77	2.5 As-O	0.06	16	0.05
	3.24	6.0 As-O-O (f)	-	-	-
	2.91	0.3 As-Fe	0.07	-	-
	3.39	0.3 As-Fe	-	-	-
As(V)/ Al-free Fh	1.69	4.3 As-O	0.04	4.8	0.19
	3.06	12 As-O-O (f)	-	-	-
	3.27	1.4 As-Fe	0.08	-	-
As(V)/ Fh-Al0.28	1.68	4.0 As-O	0.05	4.2	0.13
	3.10	12 As-O-O (f)	-	-	-
	3.29	1.1 As-Fe	0.08	-	-
As(V)/ Fh-Al0.64	1.69	4.1 As-O	0.05	5.1	0.19
	3.08	12 As-O-O (f)	-	-	-
	3.28	1.0 As-Fe	0.08	-	-

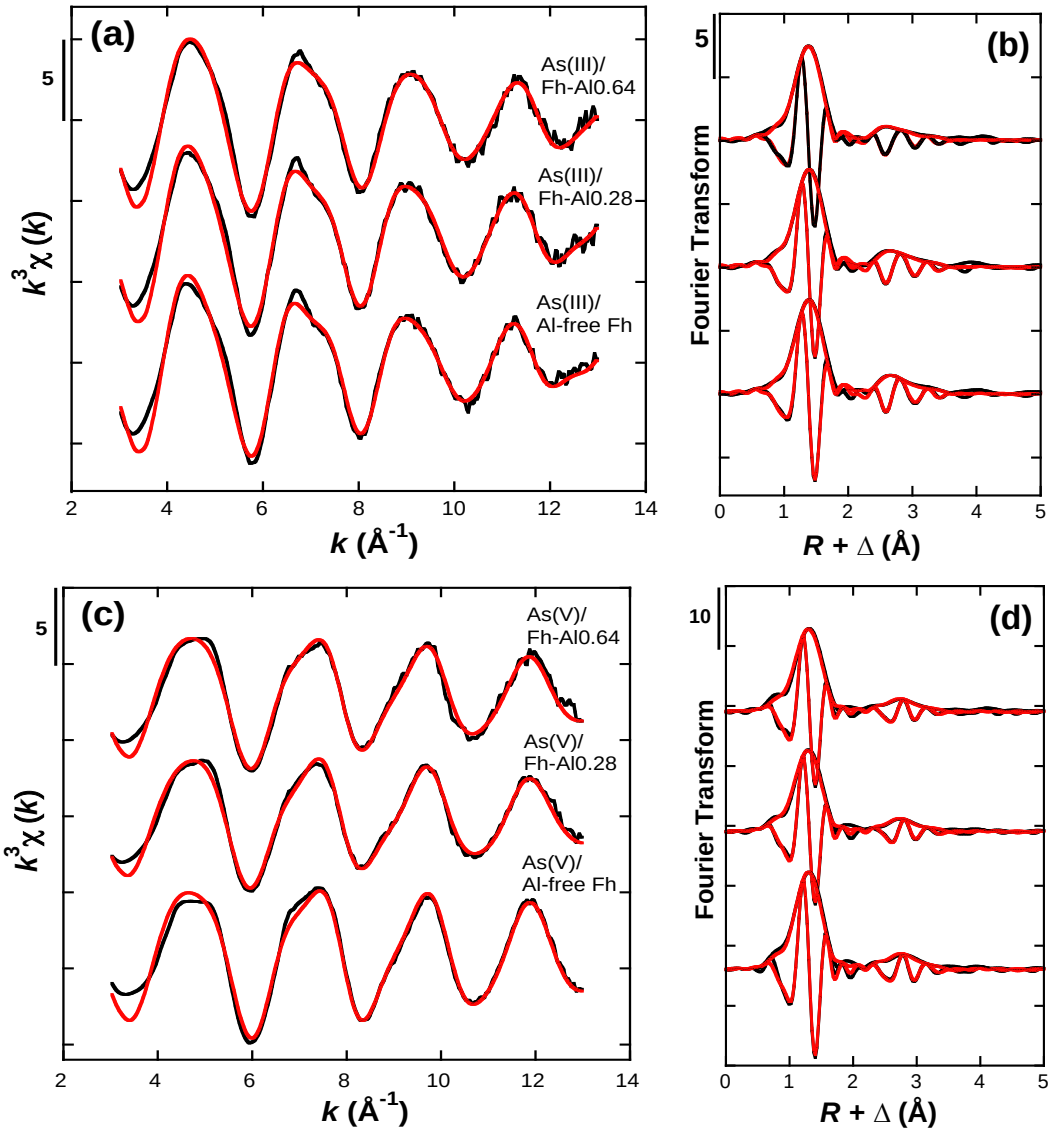


Figure IV-3. *Arsenic K-edge EXAFS spectra of As(III) sorbed on Al-free Fh, Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64 samples. Panel (a) shows results of the shell-by-shell fits of unfiltered k^3-weighed As(III) K-edge EXAFS data, and panel (b) presents the corresponding Fourier transforms. Panel (c) illustrates results of the shell-by-shell fits of unfiltered k^3-weighed As(V) K-edge EXAFS data, and panel (d) shows the corresponding Fourier transforms. All Fourier transforms include the magnitude and imaginary parts. Experimental and calculated curves are displayed as black and red lines, respectively. All fit parameters are reported in Table IV-2.*

IV.4. DISCUSSION

IV.4.1. Comparison of Adsorption Capacities of Arsenic by Al-free Fh and Al-containing Fh

The results of the present study clearly indicate that arsenite sorbs less efficiently to aluminous ferrihydrite than to Al-free Fh at pH 6, especially because of a lower maximum sorption density and, to a lesser extent, because of a lower overall affinity for the surface, as suggested by a simple Langmuir approach. This decrease in As(III) retention with increasing Al:Fe molar ratio could be explained by a dominant adsorption of As(III) at Fe- rather than Al-surface sites. Indeed, the weak affinity of As(III) for Al-surface sites and a relatively slow kinetics of As(III) adsorption by gibbsite have been reported previously (Goldberg et al., 2001 ; Weerasooriya et al., 2003). This weak affinity of arsenite toward Al-surface sites has been related to the formation of outer-sphere complexes on amorphous Al hydroxide (Goldberg et al., 2001) and inner- or outer-sphere complexes on gibbsite at a pH of > 5.5 (Arai et al., 2001). Preferential adsorption of As(III) to Fe-surface sites in our Fh-Al samples is supported by the EXAFS analysis at As K-edge that gives evidence for the formation of As-Fe correlation pairs at distances of 2.9 and 3.4 Å while no As-Al contribution is detected. The formation of arsenite inner sphere complexes involving Al-surface sites can however not be excluded since Al backscatterers may be difficult to detect in mixture with heavier Fe backscatterers and because of possible cancellations due to phase shift between these two contributions (Adra et al., 2013). Nevertheless, based on As(III) sorption properties on aluminum (hydr)oxides phases preferential arsenite binding to Fe-surface sites at pH 6 could explain the dramatic decrease of arsenic retention with increasing the Al:Fe ratio in Fh.

On the contrary, the Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64 samples showed a higher maximum adsorption density value and a slightly higher affinity for arsenate with respect to Al-free Fh, which is in disagreement with the result of Masue et al. (2007), as dicussed in the next subsection. Arsenate is known to form inner-sphere surface complexes on Al hydroxides (Goldberg et al., 2001 ; Arai et al., 2001). The absence of As-Al contribution in our fits of the As K-edge EXAFS data for the Al-Fh arsenate sorption samples could again be explained by the difficulty to detect Al backscatterers in mixture with Fe ones (Adra et al. 2013).

More importantly, the occurrence of As(V) outer-sphere complexes cannot be excluded since these species cannot be easily detected using EXAFS spectroscopy when inner-sphere complexes occur in the same sample (Blanchard et al., 2012). In the case of arsenate sorption

on hematite and corundum single crystals, such outer sphere complexes have been directly evidenced by synchrotron based surface diffraction techniques (Catalano et al., 2008) and their structure and stability has been studied by *ab initio* methods in the case of hematite (Blanchard et al., 2012). These arsenate outer sphere complexes have the particularity to be hydrogen bonded to Al-OH or Fe-OH sites and are thus stable over a wide pH range and weakly sensitive to ionic strength. The dominance of such hydrogen bonded arsenate surface complexes could explain the higher affinity of arsenate oxyanions for Fh-Al than for pure Fh, since the surface of the former might exhibit a higher amount of protonated sites at the pH investigated (pH 6). Indeed the PZC value (8.7) of Al:Fe oxyhydroxydes (Masue et al., 2007), amorphous Al hydroxide (8.5~9.4) (Goldberg et al., 2001), and gibbsite (9.0~9.9) (Arai et al., 2001), is higher than that Al-free Fh (7.8). This trend would also maintain the surface of Al-bearing Fh positively charged at higher pH values than the Al-free Fh, which would also favor arsenate adsorption above pH 6.

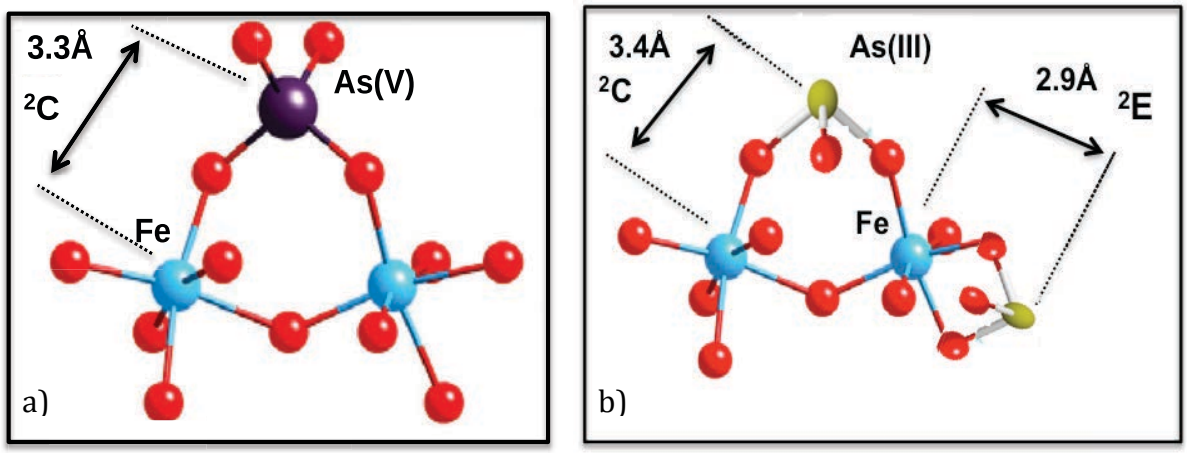


Figure IV-4. *Structural diagram of As-adsorbed ferrihydrite (adapted from Catalano et al., 2008),* ***a)*** *the binuclear linkage between the AsO_4 tethedron and two $Fe(O)_6$ octahedron with an inter-atomic Fe-As distance of 3.30 Å.* ***b)*** *the binuclear linkage between the AsO_3 pyramid and two $Fe(O)_6$ octahedron with an inter-atomic Fe-As distance of 3.40 Å and the mononuclear linkage between the AsO_3 pyramid and $Fe(O)_6$ octahedron with an inter-atomic Fe-As distance of 2.90 Å.*

IV.4.2. Comparison with previous studies of arsenic sorption on Al-Fe copricipitates

In the present study, the maximum sorption density for arsenate on Al-free Fh at pH 6 is 2.8 µmol/m^2 or 650 µmol/g which is lower than that for arsenite 5.2 µmol/m^2 or 1205 µmol/g, but the affinity for As(III) is much lower than for As(V) (Table IV-1). These values did not exceed the maximum number of surface sites on iron oxyhydroxydes (HFO) (Dixit and

Hering., 2003): 4.3 µmol/m^2 which corresponds to 2675 ± 250 µmol/g or 0.24 $mol_{As}mol_{Fe}^{-1}$ for As(V) at pH 4, and 5.8 µmol/m^2 which corresponds to 3514 ± 157 µmol/g or 0.31 $mol_{As}mol_{Fe}^{-1}$ for As(III) at pH 8. There are substantial discrepancies in estimates of the maximum sorption density on HFO. Larger maximum adsorption densities for arsenic by iron oxyhydroxydes were reported by other researches: 0.25(0.16) and 0.60(0.58) $mol_{As}mol_{Fe}^{-1}$ for arsenate and arsenite, respectively, at pH 4.6(9.2) (Raven et al.,1998).

The maximum sorption density for both arsenate and arsenite on Fh-Al028 and Fh-Al0.64 samples at pH 6 is 3.5 and 4.1 µmol/m^2 (or 730 µmol/g and 812 µmol/g) for As(V), and 4.8 and 2.6 µmol/m^2 (or 1005 µmol/g and 515 µmol/g) for As(III), respectively. Masue el al. (2007) showed that the maximum sorption density on Al:Fe oxyhydroxydes at 1Al:4Fe molar ratio is 0.11 mol_{As} /mol_{Fe+Al}^{-1}(~ 1217 ± 100 µmol/g) for As(V) and 0.06 mol_{As} /mol_{Fe+Al}^{-1} (~ 664 ± 100 µmol/g) for As(III). The discrepancy in adsorption density between this study and other researches may be attributable to different experimental conditions such as the adsorbent type, the high As to Fe+Al or As to Fe ratios in solution (As:Fe is 15:1, Pierce and Moore. (1982)), the difference in mesuring specific surface (SSA is 600 m^2/g for HFO, Dixit and Hering. (2003)), the pH adjustment and the different degree of transformation of adsorbent Fuller et al. (1993) demonstrated that aging of ferrihydrite caused a decrease in adsorption sites for arsenate on the precipitate owing to crystallite growth.

In addition, for As(III) sorption on Fh, the saturation was not observed even though surface coverages reached 0.60 $mol_{As}mol_{Fe}^{-1}$ (Raven et al.,1998). Ferguson and Anderson. (1974), reported for iron oxyhydroxydes that arsenite adsorption did not reach a state of saturation and observed a maximum adsorption density at 0.4 $mol_{As}.mol_{Fe}^{-1}$. Pierce and Moore. (1982) reported biphasic behavior for As(V) and As(III) sorption on HFO. At lower total arsenic concentrations, they reported surface saturation with a maximum sorption density of 0.14 $mol_{As}mol_{Fe}^{-1}$ (or 1400 µmol/g) for As(V) and 0.046 $mol_{As}mol_{Fe}^{-1}$ (or 480 µmol/g) for As(III). However, a linear isotherm was observed at higher total arsenic concentrations with sorption densities exceeding 4.5 $mol_{As}mol_{Fe}^{-1}$ for As(V) and As(III). These levels are clearly inconsistent with sorption processes, which are inherently limited by the availability of surface sites. Our isotherms results for As(III) sorption are in line with these previous studies and suggest that surface precipitation could occur at the surface of Al-Fh at high As loading (Figure IV-1).

IV.4.3. Environemental implications

As(V) and As(III) adsorption is differently affected by Al:Fe molar ratio in Fh-like material at pH 6. As(V) adsorption increases while As(III) adsorption decreases as Al:Fe molar ratio increases. This result may reconcile the accepted idea that As(III) is generally more mobile than As(V) in the environment, with the contradictory fact that As(III) adsorbs as well as As(V) at pH 7 and even betterat pH 8 on Fh, this latter phase being a frequent arsenic scavenger in soil an sediments. Indeed, although a slight pH decrease to pH 6 may hinder As(III) sorption to Fh with respect to As(V), the presence of impurities as aluminum in natural Fhs may also play a major role in lowering the affinity of such Fhs for arsenite, and increasing their affinity for arsenate in natural systems. Finally, The use of mixed Al:Fe systems could present an interesting alternative for arsenic treatment, provided that As(III) would be oxidized to As(V) and maintained under this oxidized form after sorbent disposal.

Acknowledgements

The authors are indebted to Olivier Proux and Jean-Louis Hazemann as well as Stephanie Belin, Valerie Briois and Emiliano Fonda for their precious help in recording EXAFS data at the CRG-FAME/ESRF and SAMBA/SOLEIL Beamlines. We thank Emmanuel Aubry for his help in ICP-AES measurements at UMR CNRS/UPMC UMR7618.

Supporting information

Arsenate and Arsenite Adsorption onto Al-containing ferrihydrites

Areej Adra[1], Guillaume Morin[1*], Georges Ona-Nguema[1], Jessica Brest[1]

[1] Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Universités – UPMC Univ Paris 06, UMR 7590 CNRS, Muséum National d'Histoire Naturelle, IRD UMR 206, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France.

Corresponding Author: guillaume.morin@impmc.upmc.fr

In preparation for *Journal of Colloid and Interface Science*

***Table SI-1**. Sorbent material properties and experimental conditions. All experiments were conducted at room temperature, at an ionic strength of 0.1 M NaCl and at pH 6.*

Sample	Al-free Fh	Fh-Al0.28	Fh-Al0.64
Al/Fe[a]	0.00	0.28(4)	0.64(5)
Mineralogy [a]	Fh	Fh-Al	Fh-Al + $\alpha Al(OH)_3$
Specific surface area (m^2/g)[a]	233	209	198
Solid concentration (g/l)	0.6	0.6	0.6
Total As concentration (µM)	75-700	65-666	62-595
Molar As:Fe+Al ratios (x 10^3)	12-112	10-100	9-85
Equilibration time (h)	24	24	24

[a]from Adra et al. (2013) and Figure SI-1.

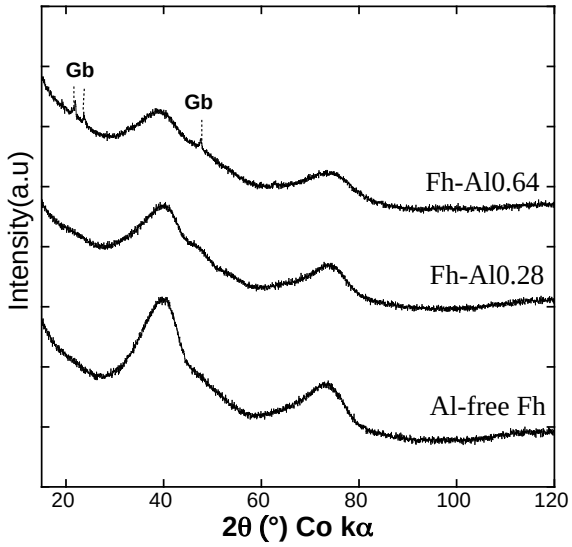


***Figure SI-1**. XRD patterns of Al-free Fh, Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64 samples. Note that peaks for Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64 were much broader than those for Al-free Fh , and the peaks of gibbsite (G) for Fh-Al0.64.*

Table SI-2. *Sorption Data for As(III)- and As(V) on Al-free Fh, Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64.*

Samples	$[As]_{initial}$ [a] (μM)	$[As]_{final}$ [b] (μM)	$[As]_{ads}$ [c] (μM)	$[As]_{ads}$ [d] (%)	Γ_{max} [e] (μmol/m^2)	Γ_{final} [f] (μmol/m^2)
As(III)/ Al-free Fh	75	5.5	69.5	93	0.54	0.5
	150	6	144	96	1.07	1.03
	300	21	279	93	2.15	1.99
	450	39	411	91	3.22	2.94
	600	80	520	87	4.29	3.72
	700	135	565	81	5.01	4.04
As(III)/ Fh-Al0.28	68.75	12.66	56.1	82	0.54	0.45
	131.25	17.33	113.9	87	1.05	0.91
	272.50	41.7	230.8	85	2.17	1.84
	403.75	84.0	319.8	79	3.22	2.55
	540.00	165.3	374.7	69	4.31	2.99
	627.50	204	423.5	68	5.00	3.38
As(III)/ Fh-Al0.64	62.5	16	46.5	74	0.53	0.4
	125.00	33.7	91.27	73	1.05	0.77
	257.50	82.1	175.4	68	2.17	1.48
	382.50	170.7	211.8	55	3.22	1.78
	512.50	226.7	285.8	56	4.31	2.41
	595.00	285.3	309.7	52	5.01	2.61
As(V)/ Al-free Fh	75	< D.L.	75	100	0.54	0.54
	150	0.20	149.80	99.86	1.07	1.07
	300	6.06	293.94	97.98	2.15	2.10
	450	84.0	366.00	81.33	3.22	2.62
	600	195	405.00	67.50	4.29	2.90
	700	316	384.00	54.86	5.01	2.75
As(V)/ Fh-Al0.28	68.75	< D.L.	68.75	100	0.54	0.54
	131.25	0.01	131.25	100	1.05	1.05
	272.50	0.38	272.12	99.86	2.17	2.17
	403.75	22.93	380.82	94.32	3.22	3.04
	540.00	108.3	431.74	79.95	4.31	3.44
	627.50	197.3	430.00	68.56	5.00	3.43
As(V)/ Fh-Al0.64	62.50	< D.L.	62.50	100	0.53	0.53
	125.00	0.01	124.99	100	1.05	1.05
	257.50	0.21	257.29	99.91	2.17	2.16
	382.50	20.4	362.10	93.80	3.22	3.04
	512.50	69.3	443.20	82.50	4.31	3.73
	595.00	112	483.00	81.18	5.01	4.07

[a] Initial dissolved arsenic concentration, calculated from the added quantity. [b] Final dissolved arsenic concentration in equilibrium with the Fh and Fh-Al measured by (ICP-AES) analysis. [c] Quantity of arsenic adsorbed calculated from the initial and final dissolved arsenic concentrations in the supernatants. [d] Fraction of adsorbed arsenic in percentage calculated from the initial and adsorbed concentrations. [e] Quantity of arsenic adsorbed by the surface that calculated theoretically from the initial dissolved arsenic concentrations and the surface mesured by BET for Al-free Fh, Fh-Al0.28 and Fh-Al0.64 (233, 209 and 198 m^2/g, respectively). [f] Quantity of arsenic adsorbed by the surface (final coverage) calculated from the arsenic adsorbed concentrations and the surface measured by BET. Detection limit (D.L.) was 0.01 µM.

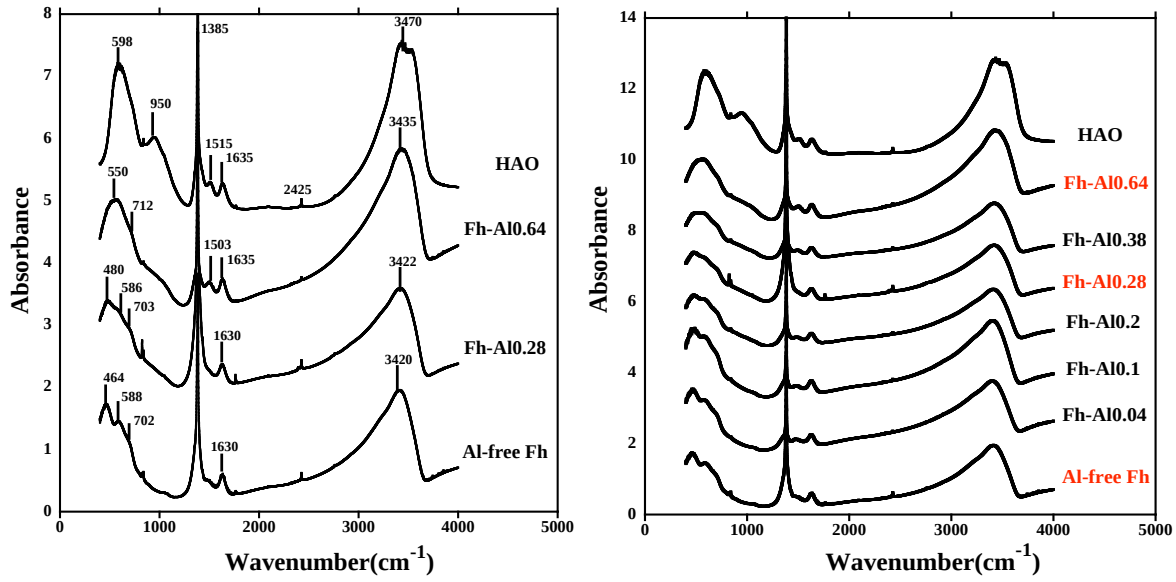


Figure SI-2. *Fourier transform infrared (FTIR) spectra of Al-free Fh and Al-bearing Fh series at different Al to Fe ratios: Fh-Al0.04, Fh-Al0.1, Fh-Al0.2, Fh-Al0.28, Fh-Al0.38, Fh-Al0.64 and hydrous aluminium oxyde (HAO).*

The broad peaks, in this Figure, near or above 3400 cm^{-1} are related to the stretching water molecules (symmetrically and asymmetrically bounded) as well as at ~1630-1635 cm^{-1}. No obviously variation in these two peaks across the series of compositions investigated. The HAO and Fh-Al0.64 spectra showed a peak at 1515 and 1503 respectively, corresponding to the stretching modes of Al-O (Biswas et al., 2007). The absorption peak at 1385 cm^{-1} was observed in all spectra, corresponds to NO_3 that was not fully removed despite many washings of the solid (Schwertmann and Cornell., 1991). The wavenumber values for vibration modes of M-O bonds were determined for HAO at 598 cm^{-1}, Al-free Fh at 464 and 588 cm^{-1}, for Fh-Al0.28 at 480 and 586 cm^{-1}, and for the Fh-Al0.64, these two bonds disappeared and showed a remarkable absorption peak at 550 cm^{-1} to be intermediate between those found for Al-free Fh and HAO. A shoulder at 702, 703, and 712 cm^{-1} was observed for Al-free Fh, Fh-Al0.28, Fh-Al0.64 samples respectively, which correspond with the stretching modes of Fe-O (Schwertmann and Cornell., 1991). The additional wavenumber value, at 950 cm^{-1} for HAO can be presumably attributed to the surface hydroxyl groups (Liu et al., 2011). Narrow peaks related to stretching modes of gibbsite or bayerite are not observed (Balan et al., 2006).

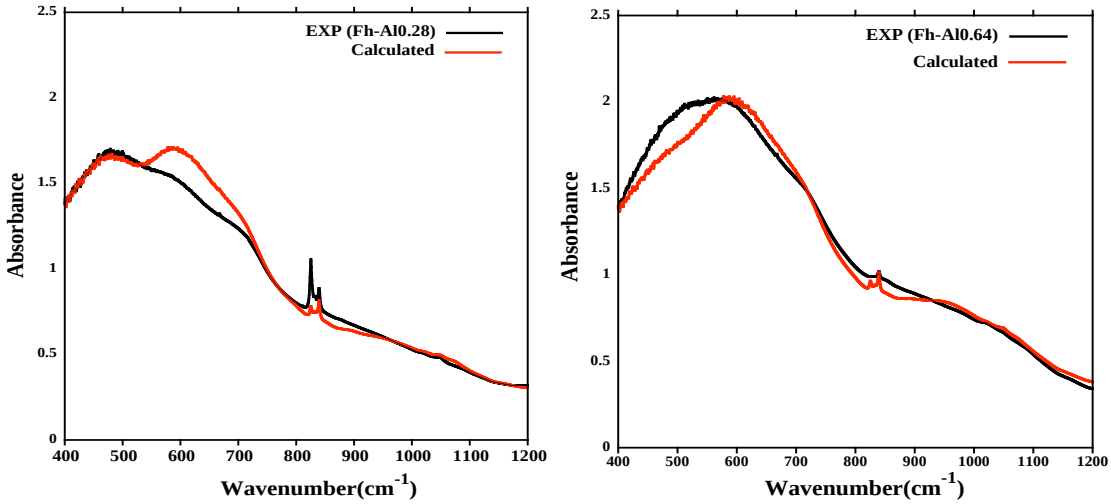


Figure SI-3. *Experimental spectra of infrared absorption of the Fh-Al0.28 sample (black line) and linear combination fit using Al-free Fh and HAO components (red line) in the range of 400-1200 cm^{-1}.*

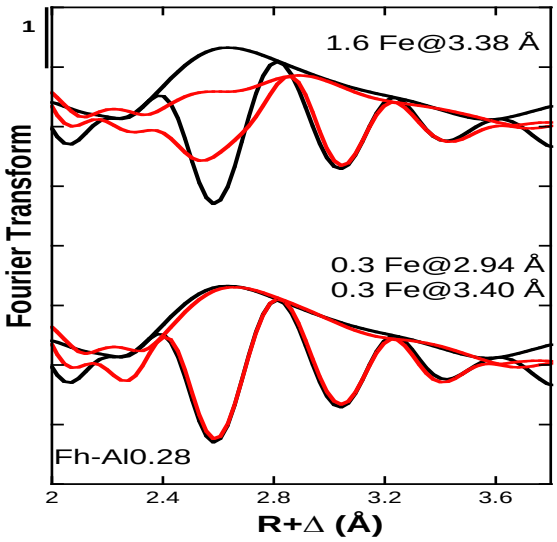


Figure SI-4. *Details of the Fourier Transform obtained from the fitting of the unfiltered As K-edge k^3-weighted EXAFS spectra of the Fh-Al0.28 sample, using a single As-Fe shell (up), a both As-Fe shells (bottom). All fits contain an As-O-O MS contribution fixed at 6 paths at 3.19±0.5 Å within the AsO_3 pyramid (Table IV-2). Experimental and calculated curves are displayed as black and red solid lines, respectively.*

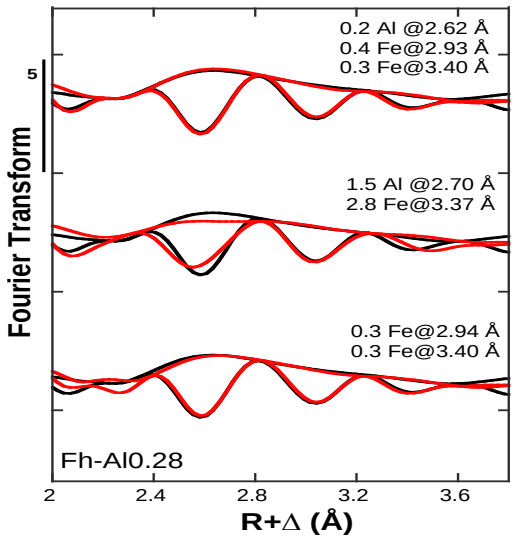


Figure SI-5. *Details of the Fourier Transform obtained from the fitting of the unfiltered As K-edge k^3-weighted EXAFS spectra of the sample (Fh-Al0.28), using two As-Fe shells (bottom), both an As-Fe and an As-Al shells (middle) and two As-Fe shells and a single As-Al (up). All fits contain an As-O-O MS contribution fixed at 6 paths at 3.20±0.5 Å within the AsO_3 pyramid (Table IV-2). Experimental and calculated curves are displayed as black and red solid lines, respectively. Goodness of fit values CHI^2_{FT} are 0.06, 0.06 and 0.05 for the Fe and Al shells fit (top) and Fe shells fit (bottom).*

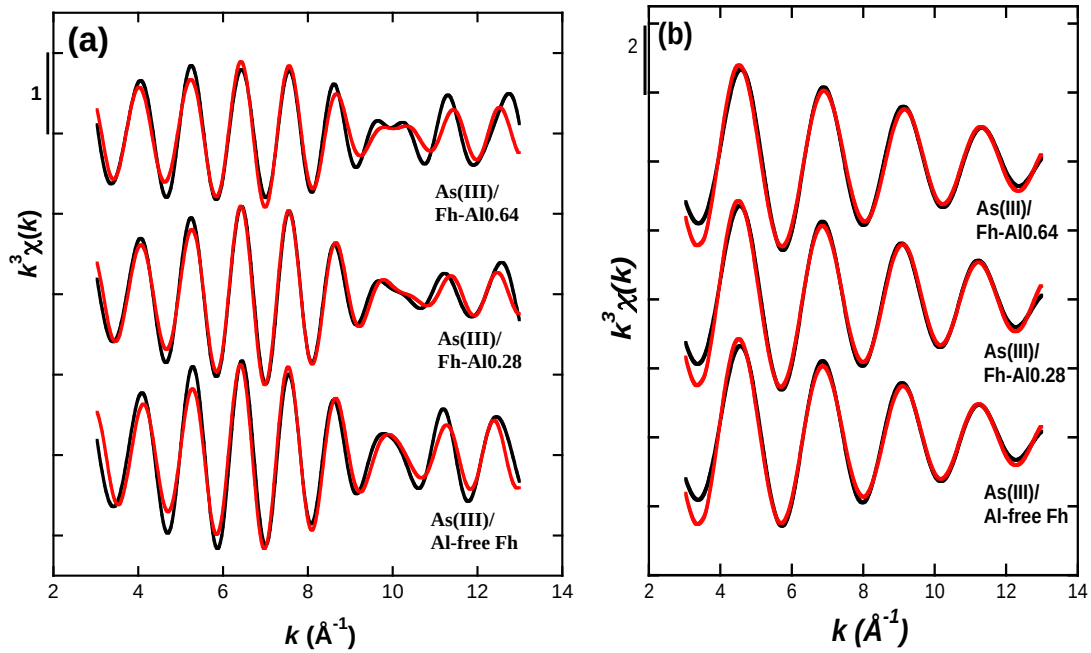


Figure SI-6. *Shell-by-shell fit of the Fourier filtered k^3-weighted Fe K-edge EXAFS data of the synthetic samples. Data were back-transformed within the 2.0 – 3.8 Å R-ranges for the second shell (a) and within the 0.0 - 2.0 Å for the first shell (b). The beat pattern observed for FhAl0.28 and FhAl0.64 samples in the second shell (a) at k ~9-11 $Å^{-1}$ might be attributed to the overlap of As-Fe and As-Al shells or As-Fe shells. Experimental and calculated curves are displayed as black and red lines, respectively. All fit parameters are detailed in Table IV-2.*

Chapitre V
Conclusion générale et perspective

V- Conclusion générale et perspectives

Les drainages miniers sont des environnements extrêmes généralement caractérisés par une forte acidité, et des concentrations élevées en métaux et métalloïdes (e.x Fe, As, Sb), qui posent de nombreux problèmes en menaçant l'écologie des milieux et la santé humaine. Au niveau mondial, une forte demande existe quant à une méthode de traitement économique et écologique des eaux polluées par l'arsenic.

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au site minier de Carnoulès car il constitue un exemple très marquant d'atténuation naturelle des eaux acides polluées par l'arsenic. Le fonctionnement biogéochimique de ce système, qui est étudié depuis de nombreuses années, recèle encore des processus incomplètement compris et dont l'étude est une source d'inspiration pour la recherche de procédés innovants de traitement des eaux.

Depuis l'amont les eaux de drainage acide subissent un traitement passif par des précipitations biologiques de phases minérales : la tooeleite ($Fe_5(AsO_3)_3(OH)_4 \cdot 4H_2O$), capable de séquestrer l'arsenic sous sa forme la plus toxique (As(III)) pendant l' hiver, et des hydroxydes amorphes Fe(III)-As(V) pendant l'été (Morin et al., 2003). Environ 150 m après la source, le drainage minier acide du Reigous est un système assez classique du point de vue de la minéralogie. Même si les proportions d'As(III) restent élevées l'hiver, l'arsenic est fixé dans les sédiments du ruisseau et dans la matière particulaire, constitués respectivement de schwertmannite $Fe_8O_8(OH)_6SO_4$ et d'hydroxydes de fer amorphes. L'arsenic est donc peu à peu extrait de la solution, et ce phénomène naturel de détoxification des eaux conduit à une concentration 100 fois plus faible d'arsenic dissous avant la confluence (1 $mg.L^{-1}$) par rapport à la source du ruisseau minier (de 100 à 350 $mg.L^{-1}$) (Casiot et al., 2005).

Lors de la neutralisation des eaux acides à la confluence avec la rivière Amous à 1,3 km de la source, la ferrihydrite ($5Fe_2O_3.8H_2O$), typique des eaux de mines dont le pH est neutralisé jusqu'à des valeurs comprises entre 5 et 8 (Bigham et al., 1992), précipite massivement et piège l'arsenic dissous dont la concentration diminue jusqu'à 100 µg.L à 60 m après la confluence et 10 µg.L-1 à 1km après la confluence Casiot et al. (2005). Une particularité des ferrihydrites qui piègent l'arsenic dans les sédiments de la rivière Amous est qu'elles contiennent de très grande proportions d'aluminium ~30 mol% dont le statut cristallochimique et l'influence sur la réactivité de la Fh restaient à préciser.

V.1. Structure, occurrence et complexité des ferrihydrites alumineuses

Un résultat original de ce travail de thèse a été la mise en évidence de la subsitution de l'aluminium dans les ferrihydrites naturelles qui se forment à l'aval du site minier de Carnoulès. Pour la première fois dans le cas de ferrihydrite naturelle (Fh), nous avons démontré grâce à la spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) que l'aluminium est incorporé dans sa structure de l'ordre de 20 à 30 mol% d'Al (Figure V-1). La structure de la ferrihydrite a été déjà identifiée par Maillot et al. (2011), elle contient du fer en coordinance octaédrique et aussi environ 20 à 30% de fer tétraédrique dans un environnement local de type Keggin. Pour les rapports Al :Fe ≥ 0.2, notre analyse EXAFS au seuil K de Fe suggère que Al occupe indifféremment les sites octaédriques et tétraédriques de la structure. En plus de l'aluminium, plusieurs impuretés inorganiques comme le silicium et les constituants organiques peuvent être associées avec ce type de ferrihydrite, ce qui rend leur étude complexe. Néanmoins la comparaison avec des échantillons synthétiques de référence et une analyse EXAFS et TEM détaillée suggèrent fortement la substitution de Al dans la structure (Adra et al., 2013).

Dans le contexte du drainage minier de Carnoulès, ces ferrihydrites alumineuses jouent un rôle majeur dans l'atténaution naturelle de la pollution lors de la neutralisation des eaux acides. Le ruisseau Reigous qui entre dans la rivière Amous est la source principale de Fe(II)aq, Al(III)aq, H_3AsO_3aqet SO_4^{2-}aq. La neutralisation des eaux acides de Reigous à la confluence avec la rivière Amous, provoque l'oxydation rapide de Fe(II) qui précipite immédiatement et totalement après la confluence. L'aluminium présente un comportement similaire à celui du fer en devenant insoluble à pH > 5 (Bigham et al., 1990), et il précipite totalement après la confluence pour se retrouver à 100% dans la phase particulaire à 60 mètres plus loin. La précipitation simultanée de Fe et d'Al favorise la formation de la ferrihydrite aluminieuse. La formation de précipités d'hydroxydes (gibbsite) et d'hydroxysulfates (basaluminite) d'aluminium est également observée a proximité immédiate de la confluence mais devient négligeable après une dizaine de mètres. Avec la ferrihydrite alumineuse, on trouve aussi une petite quantité de schwertmannite qui est transportée par le ruisseau de Reigous à la rivière Amous. Contrairement à la ferrihydrite alumineuse qui se forme à la confluence, la schwertmannite ne porte pas d'Al dans sa structure à cause de la grande solubilité de l'Al dans l'eau acide de Reigous où la shwertmannite se forme. La

schwertmannite n'est pas stable dans l'eau à pH > 6, et se décompose probablement en ferrihydrite avec le temps dans la rivière Amous.

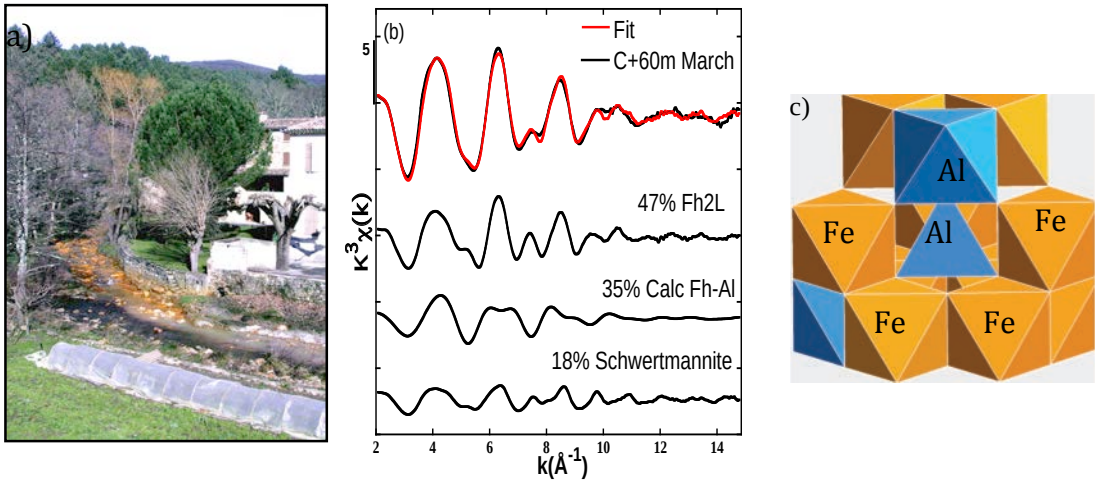


***Figure V-1**. La confluence entre le Reigous et l'Amous, photo d'après Leblanc et al. (1996) (a), l'échantillon (C+60m) localisé 60m après la confluence (b), Un possible modèle structural pour la ferrihydrite alumineuse avec une structure locale δ-Keggin comme (c).*

L'analyse de EXAFS au seuil K du fer pour des échantillons de Fh alumineuses synthétiques que nous avons synthétisé pour comparaison, montre que la teneur en aluminium est de l'ordre de 15 à 20 mol % d'Al quelque soit le rapport molaire initial d'Al/Fe. Cette faible concentration d'Al dans la structure de nos Fh synthétiques pourrait être liée à la formation d'hydroxyde d'Al amorphe et/ou de gibbsite, en tant que phase séparée quand la concentration d'Al est élevée Al:Fe > 0.25. Il n'a pas été possible d'identifier la nature de ces phases alumineuses malgré une analyse préliminaire par spectroscopie infrarouge.

V.2. Réactivité des ferrihydrites alumineuses

Le second résultat important de ce travail de thèse a été de montrer que, dans les conditions qui prévalent lors de la neutralisation des eaux acides de Carnoulès (pH 6), l'efficacité du piégeage de l'arsenic dépend fortement de la présence d'aluminium dans la Fh et de l'état d'oxydation de l'arsenic. L'adsorption de l'As(III) diminue fortement tandis que l'adsorption de As(V) augmente avec l'augmentation de la teneur en Al.

L'analyse par spectroscopie EXAFS au seuil K de As nous montre que l'arsenic forme le

même type de complexe sur les surfaces de la Fh pure et Fh alumineuse : complexe inner-sphere de type bidentate binuclear double-corner (^{2}C) et bidentate mononuclear edge-sharing (^{2}E) pour l'As(III), et de type bidentate binuclear double-corner (^{2}C) pour l'As(V). Il n'y a pas d'évidence de complexation sur les sites aluminols de la surface dans les deux cas, ce qui pourrait être dû à la difficulté de détecter les rétrodiffuseurs de type Al en mélange avec les voisins Fe, plus lourds.

L'affinité de As(III) est connue pour être plus faible pour les sites Al-OH que pour les sites Fe-OH, ce qui pourrait expliquer la diminution de l'adsorption avec l'augmentation de la proportion d'aluminium dans la Fh. Par ailleurs, le fait que As(V) s'adsorbe mieux sur la Fh alumineuse pourrait être lié à la formation de complexes de sphère externe liés par des liaisons hydrogène. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les octaèdres AlO_6 sont en général plus protonés que les FeO_6 à un même pH.

Ces résultats nous ont apporté un gain considérable d'informations sur l'aval de DMA de Carnoulès. On a constaté par l'expérience que l'adsorption de l'As(III) à la surface des ferrihydrites alumineuses est moins efficace que l'As(V), cela pourrait expliquer pourquoi la concentration de As(III) dissout dans la rivière Amous est plus élevée (5-189 µg/L) que de As(V) qui est en dessous du seuil de détection (Casiot et al., 2005) après la confluence. Il serait ainsi nécessaire d'approfondir l'étude sur la réactivité de Fh alumineuse vis a vis d'autres éléments toxiques en prenant aussi en compte d'autres facteurs qui jouent dans le milieu naturel.

V.3. Perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ne représentent qu'une étape dans la compréhension de la structure et de la réactivité des (oxy)hydroxydes Fe-Al. Nous donnons ici quelques pistes de recherche pour poursuivre ce travail :

- Améliorer notre compréhension des propriétés structurales de la Fh alumineuse qui ne sont pas encore entièrement comprises. Il serait important de rechercher si l'incorporation de l'aluminium se fait préférentiellement dans les sites octaédriques ou tétraédriques de la structure de la ferrihydrite, en particulier lorsque le rapport Al :Fe est faible. Pour répondre à cette question, nous avons enregistré des spectres XANES au seuil K de Al pour une série d'échantillons de ferrihydrite alumineuse (Figure V-2). Les données suggérent une incorporation préférentielle de Al^{3+} en site tétraédrique à

faibles valeurs de Al :Fe (≤ 0.05). Afin de confirmer ces observations qualitatives, ces spectres XANES seront calculés en se basant sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) dans le cadre d'un stage de Master et d'une thèse encadrée par Marc Blanchard et Delphine Cabaret à l'IMPMC.

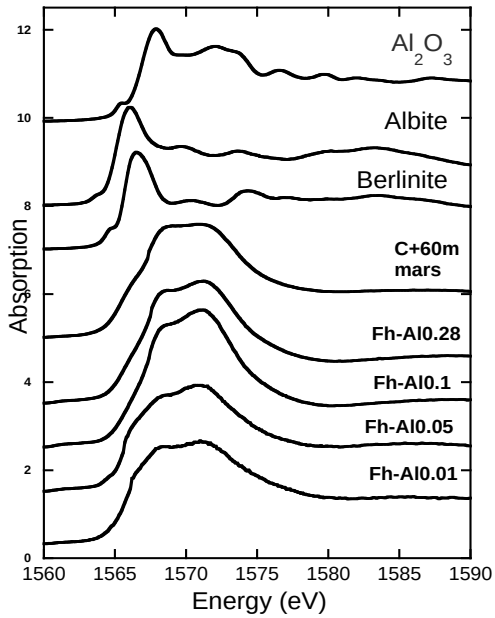


***Figure V-2**. K-Al XANES of crystalline model compounds for four-fold aluminium (Albite and berlinite) and for six-fold aluminium (Al_2O_3), and of model compounds for sediment sample (C+60m March) and for synthethic samples of aluminous ferrihydrite (Fh-Al0.01, Fh-Al0.05, Fh-Al0.1 and Fh-Al0.28.*

- Etudier les changements structuraux dans la Fh induits par l'incorportion d'Al ; la taille de particules, le désordre structural et la cristallinité, et évaluer la stabilité relative de Fh alumineuse vis-à-vis de la transformation vers des phases cristallisées.

- Evaluer la réactivité de la surface de Fh alumineuse en prenant en compte d'autres facteurs fréquents dans le milieu naturel qui peuvent influencer le piégeage des solutés : l'étendue du domaine de pH, le vieillissement, la température. Etudier non seulement l'adsorption mais aussi la désorption/ré-adsorption de l'arsenic et d'autres éléments

En ce qui concerne les implications et les perspectives de ce travail sur le comportement de As dans les milieux naturels, nous donnons ici deux pistes de recherche qui pourraient permettre de mieux évaluer les impacts de la contamination des sédiments de la Rivière

Amous, sur la qualité des eaux et des sols:

- Etudier la spéciation de l'arsenic (redox, environnement moléculaire) dans des sols inondables situés sur les berges de l'Amous et dans lesquels des données préliminaires montrent des teneurs en arsenic qui peuvent atteindre 4000 mg/kg (Figure V-3).

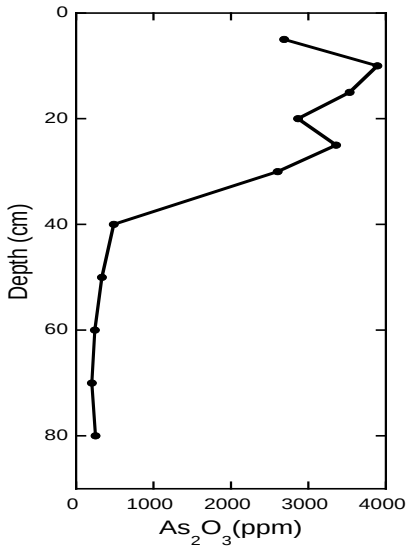


Figure V-3.*Vertical distribution of As_2O_3 and Fe_2O_3 along the studied soil profile.*

- Etudier l'activité microbienne dans les sédiments de la rivière Amous en aval de la DMA de Carnoulès. Le but étant de comprendre quelle est l'influence de la communauté bactérienne sur la spéciation de l'arsenic dans le sédiment et comment elle intervient dans sa précipitation ou sa mobilisation au niveau de la phase aqueuse.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

A

Adra, A ; Morin, G ; Ona-Nguema, G ; Menguy, N ; Maillot, F ; Casiot, C ; Bruneel, O; Lebrun, S; Juillot, F; Brest, J. **(2013)** Arsenic Scavenging by Aluminum-Substituted Ferrihydrites in a Circumneutral pH River Impacted by Acid Mine Drainage. Environ. Sci. Technol. 47, 12784−12792.

Alkaaby A., (**1986)**. Conglomerats mineralisés (Pb- Ba-Fe) du Trias basal sur la bordure Sud-Est des Cevennes : Exemple du système fluviatile en tresse de Carnoulès (Gard*)*. Mémoire DEA. Université de Montpellier II, France. 154 pp.

Anderson, M. A.; Ferguson, J. F.; Gavis, J. **(1976)** Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide. J. Colloid Interface Sci. 54, 391-399.

Anderson P. R. and Benjamin M. M. **(1990)** Surface and bulk characteristics of binary oxide suspensions. Environ. Sci.Technol. 24, 692–698.

Ankudinov, A. L.; Ravel, B.; Rehr, J. J.; Conradson, S. D. (**1998**) Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure. Phys. Rev. B 58, 7565–7576.

Arai, Y.; Elzinga, E. J.; Sparks, D. L. **(2001)** X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface. J. Colloid Interface Sci. 235, 80-88.

B

Balan,E ; Lazzeri , M ; Morin,G ; Mauri ,F**. (2006)** First-principles study of the OH-stretching modes of gibbsite. American Mineralogist, Volume 91, pages 115-116.

Bigham, J. M.; Schwertmann, U.; Carlson, L.; Murad, E. **(1990)** A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 2743-2758.

Bigham J.M., Schwertmann U., Carlson L. **(1992)** Mineraligy of Precipitates Formed by the Biogeochemical Oxidation of Fe(II) in Mine Drainage. In Biomineralization Processes of Iron and Manganese-Modern and Ancient Environments. Skinner HCW, Fitzpatrick RW (Eds) Catena Supplement 21 : 219-232, Cremlingen-Destedt.

Bigham, J. M.; Schwertmann, U.; Traina, S. J.; Winland, R. L.; Wolf, M. **(1996b)** Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 2111-2121.

Bigham,J.M. ; Carlson, L and E. Murad, Miner. Mag., 58 **(1994)** 641.

Bigham, J.M and Nordstrom, D.K. Rev. Miner. Geochem., 40 **(2000)** 351.

Biswas K, Saha S. K. and Ghosh U. C., (**2007)** Adsorption of fluoride from aqueous solution by a synthetic Iron(III)-Aluminum(III) mixed oxide. Industrial Engineering Chemistry Research. Vol. 46, pp. 5346-5356.

Blanchard M., Morin G., Lazzeri M., Balan E., Dabo I. **(2012)** First-principles simulation of arsenate adsorption on the (1-12) surface of hematite. Geochim. Cosmochim. Acta 86, 182-195.

Bolt, G,H. Van Riemsdijk, W.H. in: G.B. Bolt (Eds.), **(1982)** Ion Adsorption in Inorganic Variable Charge Constituents, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, p. 459-504.

Bril H., Floc'h J.-P. **(2002)** Le devenir des métaux provenant des anciennes mines; l'exemple du Massif Central Français, *Géologues*, 131, 233-241.

Brown, G.E. and Sturchio, N.C. **, (2002**) Overview of synchrotron radiation applications to low temperature geochemistry and environmental science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* , 49: 1-119.

Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. **(1938)** Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc. 60*, pp. 309-319.

Bruneel, O., Duran, R., Koffi, K., Casiot, C., Fourçans, A., Elbaz-Poulichet, F., Personné, J.-C., (**2005**) Microbial diversity in a Pyrite-rich tailings impoundment (Carnoulès, France). Geomicrobiol. J. 22, 249–257.

Buffle J.; De vitre R.R ; Perret D and Leppard. G.G **(1989)**. Physico-chemical characteristics of a colloïdal iron. Phosphate species formed at the oxic-anoxic interface of a eutrophic lake. Geochim. Cosmochim. Acta 1989, 53(2), 399-408.

Burgos, W. D.; Borch, T.; Troyer, L. D.; Luan, F.; Larson, L. N.; Brown, J. F.; Lambson, J.; Shimizu, M. **(2011)** Schwertmannite and Fe oxides formed by biological low-pH Fe(II) oxidation versus abiotic neutralization: Impact on trace metal sequestration. Geochim. Cosmochim. Acta 76, 29–44.

C

Cancès, B.; Juillot, F.; Morin, G.; Laperche, V.; Alvarez, L.; Proux, O.; Hazemann, J. L.; Brown, Jr. G. E.; Calas, G. **(2005)** XAS evidence of As(V) association with iron oxyhydroxides in a contaminated soil at a former arsenical pesticide processing plant. Environ. Sci. Technol. 39, 9398–9405.

Carlson, L. and Schwertmann, U. **(1981)** Natural ferrihy- drites in surface deposits from Finland and their association with silica: Geochim. Cosmochim. Acta 45, 421-429.

Casey W. H**. (2006)** Large aqueous aluminium hydroxide mole- cules. Chem. Rev. 106, 1–16.

Casiot, C.; Lebrun, S.; Morin, G.; Bruneel, O.; Personné, J. C.; Elbaz-Poulichet, F. **(2005)** Sorption and redox processes controlling arsenic fate and transport in a stream impacted by acid mine drainage. Sci. Total Environ. 347, 122–130.

Casiot C., Leblanc M., Bruneel O., Personné J.C, Koffi K. & Elbaz-poulichet F**., (2003).** Geochemical processes controlling and formation of As-rich waters within a tailings impoundement (Carnoulès, France). *Aquat. Geochem*. 9 : 273-290.

Catalano J. G., Zhang Z., Park C., Fenter P. and Bedzyk M. J. **(2007a)** Bridging arsenate surface complexes on the hematite (012) surface. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 1883–1897.

Catalano, J. G.; Park, C.; Fenter, P.; Zhang, Z. **(2008)** Simultaneous inner- and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 1986– 2004.

Chadwick, J. C.; Jones, D. H.; Thomas, M. F.; Tatlock, G. J.; Devenish, R. W. **(1986)** A Mössbauer study of ferrihydrite and aluminium substituted ferrihydrites. J. Magn. Magn. Mater. 61, 88–100.

Charlet L., Morin, G., Rose, G. Wang, Y., Auffan, M., Burnol, A. Fernandez-Martinez, A. **(2011)** Reactivity at (nano)particle-water interfaces, redox processes and arsenic transport in the environment, C. R. GeoSci. 343 : 123–139

Chukhrov, F. V.; Zvyagin, B. B.; Gorshkov, A. I.; Yermilova, L.P.; Balashova, V. V. *Int*. *Geol*. *Rev***. (1973),** *16*, 1131.

Cismasu, A. C.; Michel, F. M.; Stebbins, J. F.; Levard, C.; Brown, Jr, G. E. (**2012**) Properties of impurity-bearing ferrihydrite. I. Effects of Al content and precipitation rate on the structure of 2-line ferrihydrite. Geochim. Cosmochim. Acta 92, 275–291.

Cismasu, A. C.; Michel, F. M.; Tcaciuc, A. P.; Tyliszczak, T.; Brown, Jr, G. E. (**2011**) Composition and structural aspects of naturally occurring ferrihydrite. C. R. Geosci. 343, 210–218.

Cismasu A. C.,Levard C., Michel F. M., Brown G. E. **(2013)** Properties of impurity-bearing ferrihydrite II: Insights into the surface structure and composition of pure, Al- and Si-bearing ferrihydrite from Zn(II) sorption experiments and Zn K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 119, 46-60.

Cooper, M. A.; Hawthorne, F. C. **(1996)** The crystal structure of ludlockite, $Pb(Fe^{3+})_4(As^{3+})_{10}O_{22}$, the mineral with pentameric arsenite groups and orange hair. Can. Mineral. 34, 79- 89.

Combes J. M., Manceau A. and Calas G. **(1990)** Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhyedral approach by X-ray Absorption Spectroscopy: II. Hematite formation from ferric gels Geochim. Cosmochim. Acta **54**, 1083–1091.

Cornell RM, Schwertmann U. (**1996)** The iron oxides. Wein-heim: VCH Verlag. 570 p.

Cornell, R. M.; Schwertmann, U. **(2003)** The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley–VCH, Darmstadt.

Cornell, R. M.; Giovanoli, R.; Schindler, P. W. Effect of silicate species on the transformation of ferrihydrite into goethite and hematite in alkaline media Clays Clay Miner. **1987**, 35, 21-28.

D

Da Costa, G. M.; Van San, E.; De Grave, E.; Vandenberghe R. E.; Barrón, V.; Datas, L. **(2002)** Al hematites prepared by homogeneous precipitation of oxinates: material characterization and determination of the Morin transition. Phys. Chem. Miner. 29: 122- 131.

Doelsch, E.; Masion, A., Rose, J.; Stone, W.E.E.; Boterro, J.Y.; Bertsch, P.M.; **(2003)** Chemistry and structure of colloids obtained by hydrolysis of Fe(III) in the presence of SiO_4 ligands. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 217, 121-128.

Dixit,S. ;Hering, J. (**2003**)omparison of Arsenic (V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. Environ. Sci. Technol**.** 37, 4182-4189.

Drits V. A., Sakharov B. A., Salyn A. L. and Manceau A. **(1993)** Structural model for ferrihydrite. *Clay Mine*r. **28**, 185–207.

Dzombak, D. A.; Morel, F. M. M. (**1990**) Surface Complexation Modeling- Hydrous Ferric Oxide; Wiley: New York.

E

Eggleton R. A. and Fitzpatrick R. W. **(1988)** New data and a revised structural model for ferrihydrite. Clays Clay Miner. **36**, 111–124.

Egal, M.; Casiot, C.; Morin, G.; Elbaz-Poulichet, F.; Cordier, M. A.; Bruneel, O. **(2010)** An updated insight into the natural attenuation of As concentrations in Reigous creek (southern France). Appl. Geochem.25(12), 1949-1957.

Ekstrom, B.E ; Learman, R.D, Madden, S.A ; Hansel, M.C. **(2010)** Contrasting effects of Al substitution on microbial reduction of Fe(III) (hydr)oxides. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 7086–7099.

F

Ferguson, J. F.; Anderson, M. A. **(1974)** Chemical forms of arsenic in water supplies and their removal. In Chemistry of water supply, treatment, and distribution; Rubin, A. J., Ed.; Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, MI, pp 137-158.

Fernandez-Martinez, A.; Timon, V.; Roman-Ross, G.; Cuello, G. J.; Daniels, J. E.; Ayora, C. **(2010)** The structure of schwertmannite, a nanocrystalline iron oxyhydroxysulfate. Am. Mineral. 95, 1312–1322.

Fitzpatrick, R. W.; Schwertmann, U. **(1982)** Al-substituted goethite – an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. Geoderma. 27, 335 –347.

Forsyth J. B., Hedley I. J. and Johnson C. E. (**1968**) The magnetic structure and hyperfine field of goethite (a-FeOOH). J. Phys. C 1, 179–188.

Fuller, C. C.; Davis, J. A.; Waychunas, G. A. Geochim. Cosmochim. Acta **1993**, 57, 2271-2282.

G

Goldberg,S.; Johnston,C.T. **(2001)** Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measure- ments, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. J. Colloid Interface Sci. 234, 204-216.

Graeser, S.; Schwander, H.; Demartin, F.; Gramacciolli, C. M.; Pilati, T.; Reusser, E. **(1994)** Fetiasite (Fe^{2+}, Fe^{3+}, $Ti)_3O_2$ [As_2O_5], a new arsenite mineral: Its description and structure determination. Am. Mineral. 79, 996-1002.

Gulledge,J.H.; Oconnor,J.T. (**1973)** Removal of arsenic(V)from water by adsorption on aluminum and ferric hydroxides. J. Am. Water Works Assoc. 65, 548-552.

Guyodo Y., Banerjee S. K., Penn R. L., Burleson D., Berquo T. S., Seda T. and Solheid P. **(2006)** Magnetic properties of synthetic six-line ferrihydrite nanoparticles. Phys. Earth Planet. In. 154, 222–233.

Guyodo, Y.; Sainctavit, P.; Arrio, M.A.; Carvallo, C.; Penn, R.L.; Erbs, J.J.; Forsberg, B.S.; Morin, G.; Maillot, F.; Lagroix, F.; Bonville, P.; Wilhelm, F.; Rogalev, A. **(2012)** X-ray magnetic circular dichroism provides strong evidence for tetrahedral iron in ferrihydrite. Geochemistry Geophysics Geosystems. 13, Q06Z44.

H

Hawthorne, F. C. (**1985**) Schneiderhohnite, $Fe^{2+}(Fe^{3+})_3(As^{3+})_5O_{13}$, A densely packed arsenite structure. Can. Mineral.23, 675- 679.

Hering, J.G., Chen, P.Y. Wilkie, J.A. Elimelech, M. Liang, S. **(1996)** Arsenic removal by ferric chloride. Jour. AWWA., 88, 155-167.

Hering, J. G.; Chen, P. Y.; Wilkie, J. A.; Elimelech, M. **(1997)** Arsenic removal from drinking water during coagulation. J. Environ. Eng. 123, 800-807.

Henmi, T.; Wells, N.; Childs, C. W.; Parfitt, R. L. *Geochim.Cosmochim. Acta (***1980)**, *44*, 365.

Hiemstra T. and van Riemsdijk W. H. **(1999)** Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides. J. Colloid Interface Sci. 210, 182–193.

Hohmann C., Morin G., Ona-Nguema G., Guigner J.M., Brown Jr. G.E., Kappler A. **(2011)** Molecular-level modes of As binding to Fe(III) (oxyhydr)oxides precipitated by the anaerobic nitrate-reducing Fe(II)-oxidizing Acidovorax sp. strain BoFeN1. Geochim. Cosmochim. Acta 2011, 75, 4699-4712.

J

Jain, A., K. P. Raven, and R. H. Loeppert. (**1999)** Arsenite and arsenate ad- sorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH^{j} release stoichiometry. Environ. Sci. Technol. 33:1179Y1184.

Jain, A.; Sharma, K .V.; Mbuya, S. O. **(2009)** Removal of arsenite by Fe(VI), Fe(VI)/Fe(III), and Fe(VI)/Al(III) salts: Effect of pH and anions. J. Hazard. Mater.169, 339–344.

Janney D. E., Cowley J. M. and Buseck P. R. **(2000)** Structure of synthetic 2-line ferrihydrite by electron nanodiffraction. *Am. Mineral.* 85, 1180–1187.

Janney D.E., Cowley J.M. & Buseck P.R. **(2001)** Structure of synthetic 6-line ferrihydrite by electron nanodiffraction. American Mineralogist, 86, 327-335.

Jambor J. L. and Dutrizac J. E. **(1998)** Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chem. Rev.* 98, 2549–2585.

Jonsson, J.; Persson, P.; Sjoberg, S.; Lovgren, L. **(2005)** Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties. Appl. Geochem. 20, 179–191.

Jones, A. M.; Collins, R. N.; Rose, J.; Waite, T. D**. (2009)** The effect of silica and natural organic matter on the Fe(II)-catalysed transformation and reactivity of Fe(III) minerals. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 4409–4422.

K

Kitahama, K.; Kiriyama, R.; Yoshihisa, B**. (1975)** Refinement of the Crystal structure of scorodite.Acta Crystallogr., Sect. B31, 322-324.

Knorr, K.-H.; Blodau, C. **(2007)** Controls on schwertmannite transformation rates and products. Appl. Geochem. 22, 2006– 2015.

L

Leblanc M, Achard B, Ben Othman D, Luck JM. (**1996)** Accumulation of arsenic from acidic mine waters by ferruginous bacterial accretions (stromatolites). Appl Geochem 11:541–54.

Lebrun S, **(2005).** Minéralogie des Précipités Hydratés Fe-As dans un Drainage Minier Acide: Rôle des Micro-organismes Acidophiles. PhD thesis. IMPMC-Paris, France.

Leenhardt R., (**1972**) Le gîte plomb-zincifère de la croix de palières. *Bull. B.R.G.M., Sect. II.* **3**: 1-12.

Leermakers M., Baeyens W., De Gieter M., Smedts B., Meert C., De Bisschop H. C., Morabito R., Quevauviller P. **(2006)**. Toxic arsenic compounds in environmental samples: Speciation and validation. TrAC Trends in Analytical Chemistry **25**, 1-10.

Lewis, D. G.; Schwertmann, U**. (1979)** The influence of Al on the formation of iron oxide, Part III, Preparation of Al-goethites in M KOH, Clay Miner.14, 115-126.

Liu, R. ; Gong ,W ; Lan. H ; Gao. Y ; Liu. H ; Qu. J. **(2011)** Defluoridation by freshly prepared aluminium hydroxides. Chemical Eng. Journal 175, 144-149.

Loebenstein, R.J., **(1994)** The materials flow of arsenic in the United States: U.S. Bureau of Mines Information Circular 9382, 12 p.

Lombi E., Wenzel W.W., Sletten R.S. **(1999)** Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: kinetics and reversibility, J. Plant. Nutr. Soil. Sci., 162, 451-456.

Lombi, E., W.W. Wenzel, and D.C. Adriano. **(2000)** Arsenic-contaminated soils: II. remedial action. p. 739–758. *In* D.L. Wise, D.J. Tarantolo, H.I. Inyang, and E.J. Cichon (ed.) Remedial of hazardous waste contaminated soils. Marcel Dekker, New York.

M

Maillot, F.; Morin, G.; Wang, Y.; Bonnin, D.; Ildefonse, P.; Chaneac, C.; Calas, G. **(2011)** New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite: EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated iron(III). Geochim. Cosmochim. Acta 75, 2708–2720.

Maillot, F.; Morin, G.; Juillot, F.; Bruneel, O.; Casiot, C.; Ona-Nguema, G.; Wang, Y.; Lebrun, S.; Aubry, E.; Vlaic, G.; Brown, Jr, G. E. **(2013)** Structure and reactivity of As(III)- and As(V)-rich schwertmannites and amorphous ferric arsenate sulfate from the Carnoulès acid mine drainage, France: Comparison with biotic and abiotic model compounds and implications for As remediation. Geochim. Cosmochim. Acta 104, 310–329.

Majzlan, J., Lalinska, B., Chovan, M., Jurkovic, L., Milovska, S., Gottlicher, J., (**2007)**. The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). Geochim. Cosmochim. Acta 71, 4206–4220.

Manceau A., Combes J.M. **(1988)** Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides: a topological approach by EXAFS. Physics and Chemistry of Minerals. 15, 3, 283-295.

Manceau A. and Drits V. A. **(1993)** Local structure of ferrihydrite and feroxyhite by EXAFS spectroscopy. Clay Miner. **28**, 165–184.

Mandal B.K., Suzuki K.T. **(2002)** Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58, 201-235.

Manning, B. A.; Fendorf, S. E.; Goldberg, S. (**1998**) Surface Structures and Stability of Arsenic(III) on Goethite: Spectroscopic Evidence for Inner-Sphere Complexes. Environ. Sci. Technol. 32, 2383-2388.

Masue, Y.; Loeppert, R. H.; Kramer, T. A. (**2007**) Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: Iron hydroxides. Environ. Sci. Technol**.** 41, 837–842.

Masscheleyn,P.H, Delaune, R.D. and Patrick, W.H. **(1991).** Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. Environ.Sci.Technol.J.,25 : 1414-1419.

Masue-Slowey Y., Loeppert R. H. and Fendorf S**. (2011)** Alter- ation of ferrihydrite reductive dissolution and transformation by adsorbed As and structural Al: implications for As retention. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 870–886.

McNeill, L. S.; Edwards, M. **(1997)** Predicting As removal during metal hydroxide precipitation. J. Am. Water Ass.89(1), 75-86.

Michel F. M., Ehm L., Antao S. M., Lee P. L., Chupas P. J., Liu G., Strongin D. R., Schoonen M. A. A., Phillips B. L. and Parise J. B. **(2007a)** The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. Science 316, 1726–1729.

Michel F. M., Ehm L., Liu G., Han W. Q., Antao S. M., Chupas P. J., Lee P. L., Knorr K., Eulert H., Kim J., Grey C. P., Celestian A. J., Gillow J., Schoonen M. A. A., Strongin D. R. and Parise J. B. **(2007b)** Similarities in 2- and 6-line ferrihydrite based on pair distribution function analysis of X-ray total scattering. Chem. Mater. 19, 1489–1496.

Michel F. M., Barron V., Torrent J., Morales M. P., Serna J. N., Boily J.-F., Liu Q., Ambrosini A., Cismacu A. C. and Brown, Jr, G. E. **(2010)** Ordered ferromagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 107, 2787–2792.

Mikutta, C., Frommer, J., Voegelin, A., Kaegi, R., Kretzschmar, R., (**2010**) Effect of citrate on the local Fe coordination in ferrihydrite, arsenate binding, and ternary arsenate complex formation. Geochimica et Cosmochimica Acta 74 (19), 5574e5592.

Mitsunobu, S., Takahashi, Y., Terada, Y., Sakata, M., (**2010**) Antimony(V) incorporation into synthetic ferrihydrite, goethite, and natural iron. oxyhydroxides. Environ. Sci. Technol. 44, 3712–3718.

Molénat N., Holeman M., Pinel R. **(2000)** L'arsenic, polluant de l'environnement : origines, distribution, biotransformation, *L'Actualité Chimique*, juin 2000, 12-23.

Morin G., Juillot F., Casiot C., Bruneel O., Personné J-C., Elbaz-Poulichet F., Leblanc M., Ildefonse Ph., Calas G. **(2003)** Bacterial formation of tooeleite and mixed arsenic(III) or arsenic(V)-iron(III) gels in the Carnoulès acid mine drainage, France. A XANES, XRD and SEM study. Environ. Sci. Technol. 37, 1705-1712.

Morin G, Lecocq D, Juillot F, Ildefonse Ph, Calas G, Bellin S, et al. **(2002)** EXAFS evidence of pharmacosiderite and arsenic(V) sorbed on iron oxides in a soil overlying the Echassières geochemical anomaly, Allier, France. Bull Soc Géol Fr ;173:281–91.

Morin, G.; Calas, G. Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. Elements (**2006)**, 2, 97–101.

Morin G., Wang Y., Ona-Nguema G., Juillot F., Calas G., Menguy M., Aubry E., Bargar J.R., Brown Jr. G.E. **(2009)** EXAFS and HRTEM Evidence for As(III)-Containing Surface Precipitates on Nanocrystalline Magnetite: Implications for As Sequestration. Langmuir 25, 9119-9128.

Morin G., Rousse G., Elkaim E. **(2007)** Crystal structure of tooeleite, a new iron arsenite hydroxysulfate relevant of acid mine drainage. American mineralogist 92, 193-197.

Murad E. and Schwertmann U. **(1986)** Influence of Al substitution and crystal size on the room-temperature Mossbauer spectrum of hematite. Clay Clay Mineral. 34, 1–6.

Murad, E.; Rojik, P. **(2003)** Iron-rich precipitates in a mine drainage environment: influence of pH on mineralogy. Am. Mineral. 88, 1915-1918.

Murad E. and Schwertmann U. **(1980)** The Mossbauer spectrum of ferrihydrite and its relations to those of other iron-oxides. Am. Mineral. 65, 1044–1049.

N

Navrotsky A, Mazeina L, Majzlan J. **(2008)** Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. Science 319, 1635-1638.

Nordstrom, D.K. Geochim. Cosmochim. Acta, 46 **(1982)** 681.

Nordstrom, D.K, U.S. Geol. Surv. Water-Supply Pap., 2270 **(1985)** 113.

Nordstrom D.K, Alpers. C.N, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 96 **(1999)** 3455.

Nordstrom, D.K. Int. Geol. Rev., 42 **(2000)** 499.

Nordstrom, D.K. Miner. Assoc. Can. Short Course, 31 **(2003)** 227.

O

O' Day P **(2006)** Chemistry amd mineralogy of arsenic. Elements 2:77-83

Ona-Nguema, G.; Morin, G.; Juillot, F.; Calas, G.; Brown, G. E., Jr. **(2005)** EXAFS analysis of arsenite adsorption onto two-line ferrihydrite, hematite, goethite, and lepidocrocite. Environ. Sci.Technol, 39,9147–9155.

O'Neill, P. **(1995).** Arsenic, p. 105-121, In B. J. Alloway, ed. Heavy metals in soils, 2nd ed.

O'Reilly SE, Strawn DG, Sparks DL. **(2001)** Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. Soil Sci Soc Am J 65:67–77.

P

Pierce, M. L.; Moore, C. B. Water Res. (**1982)**, 16, 1247.

Pokrovski, G. S.; Schott, J.; Farges, F.; Hazeman, J.-L. (**2003)** Iron(III)–silicate interactions in aqueous solution: insights from X-ray absorption fine structure spectroscopy. Geochim. Cosmochim. Acta 67, 3559–3573.

Pichler, T., Veizer, J., Hall, G.E. **(1999)** Natural input of arsenic into a coral-reef ecosystem by hydrothermal fluids and its removal by Fe(III) oxyhydroxides. Environ. Sci. Technol. 33, 1373–1378.

R

Rancourt, D.G. **(2001b)** Magnetism of earth, planetary, and environ- mental nanomaterials. In: Nanoparticles and the Environment, vol. 44. Mineralogical Society of America, p. 217–292.

Raven, K. P.; Jain, A.; Loeppert, R. H. **(1998)** Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorp- tion envelopes. Environ. Sci. Technol. 1998, 32, 344-349.

Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS. **(2005)** data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. J. Synch. Rad, 12, 537–541.

Rea B. A., Davis J. A. and Waychunas G. A. **(1994)** Studies of the reactivity of the ferrihydrite surface by iron exchange and Mo¨ssbauer spectroscopy. Clays Clay Miner. 42, 23–24.

Regenspurg, S.; Brand, A.; Peiffer, S. **(2004)** Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 1185–1197.

Robins, R. G.; Singh, P.; Das, R. P. (**2005**) Coprecipitation of arsenic with Fe(III) and Al(III) and mixtures of both in chloride system. In: Arsenic Metallurgy, TMS Annual Meeting, San Francisco, California**.**

Rumsey, M. S.; Mills, S. J.; Spratt, J. (**2010)** Natropharmacoalumite, $NaAl_4[(OH)_4(AsO_4)_3].4H_2O$, a new mineral of the pharmacosiderite supergroup and the renaming of aluminopharmacosiderite to pharmacoalumite. Mineralogical Magazine, Vol. 74(5), pp. 929–936.

S

Sadiq M. **(1997)** Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and fields observations, Water Air Soil Poll., 93, 117-136.

Sánchez-España, J. López-Pamo, E. Santofimia, E. Reyés, J and Martín-Rubí, J.A. Environ. Geol., 49 **(2005)** 253.

Sánchez-España, E. López-Pamo, E. Santofimia, J. Reyes and J.A. Martín Rubí, Water, Air Soil Pollut., 173 **(2006)** 121.

Sarmiento, A.M. **(2007).** Estudio de la contaminaciòn por drenajes àcidos de minas de las aguas superficiales en la cuenca del rìo Odiel (SO España). Geology. Huelva, Facultad de Ciencias Experimentales.

Schwertmann U., Fitzpatrick R. W., Taylor R. M. and Lewis D. G. **(1979)** The influence of aluminum on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. Clay Clay Mineral. 27, 105–112.

Schwertmann U., Friedl J., Stanjek H. and Schulze D. G. **(2000)** The effect of Al on Fe oxides. XIX. Formation of Al-substituted hematite from ferrihydrite at 25°C and pH 4 To 7.Clay Clay Mineral. 48, 159–172.

Schwertmann, U.; Carlson, L. (**1994)** Aluminum influence on iron-oxides. 17. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. Soil Sci. Soc. Am. J. 58, 256–261.

Schwertmann U. and Cornell R. M. **(1991)** Iron Oxides in the Laboratory. VCH, Weinheim, Germany, 137 p.

Schwertmann,U.,Friedl,J., and Stanjek,H**. (1999)** From Fe^{2+} ions to ferrihydrite and then to hematite. Journal of Colloid and Interface Science , 209,215-223.

Schwertmann, U.; Thalman, H. **(1976)** The influence of Fe(II), [Si], and pH on the formation of lepidocrocite during oxidation of aqueous FeCl2 solutions. Clay Miner**.** 11, 189-200.

Schwertmann, U.; Carlson, L. **(2005)** The pH-dependent transformation of schwertmannite to goethite at 25°C. Clay Miner. 40, 63–66.

Schwertmann U, Taylor RM. **(1989)** Iron oxides. In:Dixon JB, Weed SR, editors. Minerals in Soils Environments. 2nd ed. Madison, Wisconsin: Soil Sci Soc Am 379-439.

Seguret M. & Proust F., (**1965**) L'évolution tectonique post hercynienne de la bordure mésozoïque des Cévennes Méridionales entre Alès et Ganges, *Bull. Soc. Géol. Fr.* **7** : 85-92.

Sham, T.K., Rivers, M.L., (**2002**) A Brief Overview of Synchrotron Radiation. IN: Fenter, P.A., Rivers, M.L., Sturchio, N.C., Sutton, S.R. (eds.). Applications of synchrotron radiation in low-temperature geochemistry and environmental science. Reviews in Mineralogy & Geochemistry 49, 117-147.

Singer, P.C.; Stumm, W. **(1970)** The solubility of ferrous iron in carbonate bearing waters. J. Am. Water. Works Ass. 62, 198–202.

Sigg, L.; Behra, P.; Stumm, W**. (2000)** Chimie des milieux aquatiques (3rd ed.). Dunod, France.

Smedley, P. L.; Kinniburgh, D. G. **(2002)** A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochem**.**17, 517-568.

Stoffers, P,G.P; Glasby, D ; Stuben, R.M ; Renner, T.G, Pierre, J. Webb,and C. M. Cardlie. **(1993)** Comparative mineralogy and geochemistry of hydrothermal iron-rich crusts from the Pitcairn, Teahitia-Mehetia, and Macdonald hot spot area of the S,W Pacific,Mar. Georesour. Geotechnol.,11, 145-159.

Stumm,W **(1992)** Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. John Wiley & Sons New York:432 pp.

Stumm, W. and Morgan, J.J**. (1996)**: Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022p.

Sun X., and Doner H. E. **(1996)** An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. Soil Sci. 161, 865–872.

T

Tang, Y., Michel, F.M., Zhang, L., Harrington, R., Parise, J.B., Reeder, R.J., **(2010)** Structural properties of the Cr(III) Fe(III) (oxy)hydroxide compositional series: insights for a nanomaterial ‘‘solid solution’’. Chem. Mater. 22, 3589–3598.

Taylor, R. M.; Schwertmann, U. **(1978)** The influence of aluminum on iron oxides. Part I. The influence of A1 on Fe oxide formation from the Fe(II) system. Clays Clay Miner. 26, 373-383.

Teo, B. K. (**1986**)EXAFS: basic principles and data analysis. Springer-Verlag, Berlin.

Thiel, R. **(1963)** Zum System α-FeOOH-α-AlOOH: Z. Anorg. Allg. Chem.326, 70-78.

Torrent, J.; Schwertmann, U.; Barron, V. (**1987**) The reductive dis- solution of synthetic goethite and hematite in dithionite. Clay Miner. 22, 329-337.

Tretner A **(2003)** Bedeutung und Verhalten von Arsen in der Hydrosphäre. Grundwasser 1:3-12.

V

Vialette Y. & Sabourdy G., (**1977**) Granite de l’Aigoual dans le massif des Cévennes. Bull. Soc. Géol. Fr. **3** : 130-132.

Voegelin, A.; Kaegi, R.; Frommer, J.; Vantelon, D.; Hug, S. J. **(2010)** Effect of phosphate, silicate, and Ca on Fe(III)-precipitates formed in aerated Fe(II)- and As(III)-containing water studied by X-ray absorption spectroscopy. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 164–186.

W

Waychunas, G. A.; Rea, B. A.; Fuller, C. C.; Davis, J. A. (**1993**) Surface-chemistry of ferrihydrite.1 EXAFS studies of thegeometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. Geochim.Cosmochim. Acta 57, 2251–2269.

Weerasooriya, R.; Tobschall, H. J.; Wijesekara, H.; Arachchige, E.; Pathirathne, K. A.S. **(2003)** On the mechanistic modeling of As(III) adsorption on gibbsite. Chemosphere 51, 1001-1013.

Weidler P.G. **(1995)** Oberflichen und Porositiiten synthetischer Eisenoxide. FhD thesis, TU Mtinchen/ Weihenstephan}, Germany.

Wilkie, J.A ; Hering, J. G, **(1996).** Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide. Effect of adsorbate- adsorbents ratios and co-occuring solutes'. collides surfaces A, 107, 97- 110.

Winterer, M. **(1997)** XAFS – A data analysis program for material science. J. Phys. IV 7, 243–244.

Z

Zhao J., Huggins, F.E,, Feng Z. and Huffman, G.P**. (1994)** Ferrihydrite: Surface Structure and Its Effects on phase Transformation, *Clays Clay Miner., 42(6), 737-746*