



Ús de residus no perillosos i aluminosilcats per a la remediació de sòls contaminats amb metalls pesants

Raquel González Núñez

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Ús de residus no perillosos i aluminosilicats per a la remediació de sòls contaminats amb metalls pesants

Raquel González Núñez



Programa de Doctorat:

Química Analítica del Medi Ambient i Pol·lució

**Ús de residus no perillosos i aluminosilicats per a la remediació de sòls
contaminats amb metalls pesants**

Memòria presentada per na

Raquel González Núñez

Per tal d'optar al títol de Doctora per la Universitat de Barcelona

Sra. Raquel González Núñez

Barcelona, 8 de juliol de 2014

El Dr. **Miquel Vidal**, catedràtic del Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona, i la Dra. **Anna Rigol**, professora titular del Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona,

FAN CONSTAR:

que el present treball d'investigació ha estat realitzat per la Sra. Raquel González Núñez al Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona sota la seva direcció.

Dr. Miquel Vidal

Dra. Anna Rigol

Barcelona, 8 de juliol de 2014

PRÒLEG

Este libro que tienes en las manos es el resultado de un largo camino. Empezó a gestarse cuando su autora pasaba las tardes mezclando ingredientes inverosímiles en la cocina: aceite y vinagre con bicarbonato; sal, azúcar, kétchup y mistol,... Sus pequeñas manitas ya agitaban el palito de madera con destreza y sus ojos escudriñaban con curiosidad científica el resultado de tal mejunje. Es el olor de mi niñez: un pudor indescriptible que salía de la cocina, significaba que mi hermana pequeña había escapado del sofá y estaba creando una pócima secreta...

Y he aquí que veinte años después, sigue buscando la piedra filosofal, rodeada de probetas y líquidos. Porque a mí todo eso de la remediación, silicatos y suelos contaminados, me sigue sonando a niña mezclando mostaza con cualquier líquido. Ni qué decir tiene que cuando leí el título de una de sus primeras colaboraciones “...tests to evaluate heavy metals...” pensé que tenía en mis manos un nuevo estudio del porqué Metallica decidió castigarnos con *Load* primero y *Reload* después.

El camino andado estos años no ha sido fácil, esta tesis es el resultado de muchas horas de estudio, de trabajo y de sacrificio, pero también es obra de las muchas personas que han ayudado a formar el carácter de aquella niñita camicace. El problema de las listas es que siempre te olvidas de alguien y acaban siendo casi tan largas como el propio libro. Es difícil saber por dónde empezar ¿por mí? al fin y al cabo yo le proporcionaba los ingredientes de las pócimas, inalcanzables a su corta estatura. ¿Por su profesor de química? O por qué no decirlo ¿por su profesor de historia?, sus soporíferas clases provocaron la huida de hordas de alumnos hacia la ciencia.

No esperéis encontrar en este prólogo un abstract de los artículos publicados por la autora o un cv de la misma. Buscadlos en el índice. Solo os diré que si nuestra huella en este mundo sigue siendo tan destructiva, vamos a necesitar muchos estudios como este y sobre todo, mucha inversión en revertir el desastre natural al que nos abocamos.

Yolanda Núñez

A esa persona que ha hecho de mí quién soy.

Y que pase lo que pase, haga lo que haga,
SIEMPRE estará incondicionalmente a mi lado.

Mama, esto es más tuyo que mío.

Índex

Acrònims i abreviatures	i
Prefaci	iii
Objectiu general de la tesi.....	1
1. Introducció	3
1.1 El sòl	5
1.1.1 Fracció mineral	6
1.1.2 Fracció orgànica	8
1.1.3 Solució de sòl.....	9
1.2 Contaminació de sòls	11
1.2.1 Causes de la contaminació	13
1.2.2 Contaminació de sòls per metalls pesants.....	14
1.3 Interacció dels metalls pesants amb els sòls.....	17
1.3.1 Influència de les propietats físico-químiques del sòl	20
1.3.1.1 pH	20
1.3.1.2 Potencial redox.....	21
1.3.1.3 Capacitat de Bescanvi Catiónic.....	21
1.3.1.4 Textura	22
1.3.1.5 Òxids i hidròxids de Fe i Mn	22
1.3.1.6 Matèria orgànica	22
1.3.1.7 Composició de la solució de sòl.....	22
1.3.2 Metalls pesants en sòls	23
1.3.2.1 Arsènic.....	23
1.3.2.2 Cadmi.....	24
1.3.2.3 Coure	24
1.3.2.4 Níquel	25
1.3.2.5 Plom.....	26
1.3.2.6 Zinc	26
1.3.3 Experiments de laboratori per a estudiar els mecanismes d'interacció metall pesant-sòl.....	27
1.3.3.1 Estudis amb sòls no contaminats	27

1.3.3.2	Estudis amb sòls contaminats	29
1.3.3.3	Test d'extracció/lixiviació a pH controlat.....	32
1.4	Gestió d'un sòl contaminat	35
1.5	Estratègies de remediació	41
1.5.1	Estratègies de remediació segons el lloc on es realitzen	42
1.5.2	Tècniques de remediació segons el tipus de tractament.....	44
1.5.2.1	Desorció tèrmica	44
1.5.2.2	Rentat del sòl.....	45
1.5.2.3	Bioaugmentació.....	46
1.5.2.4	Fitoremediació	46
1.5.2.5	Encapsulació.....	48
1.5.2.6	<i>Flushing</i> del sòl.....	49
1.5.2.7	Estabilització.....	50
1.6	Casos de contaminació de sòls amb metalls pesants causats per residus d'activitats mineres.....	55
1.6.1	Explotacions mineres	56
1.6.2	Accidents en explotacions mineres.....	58
1.6.2.1	Accident de la mina d'Ajka	58
1.6.2.2	Accident a les mines d'Aznalcóllar	60
1.7	Pla de treball	63
1.8	Bibliografia	67
2.	Resultats	77
2.1	Comparació de mètodes analítics per a la determinació del contingut total d'elements en mostres inorgàniques d'interès ambiental	79
2.1.1	Introduction.....	81
2.1.2	Materials and methods	83
2.1.2.1	Certified reference materials	83
2.1.2.2	Samples	83
2.1.2.3	Aqua regia extraction	84
2.1.2.4	Microwave total digestion	85
2.1.2.5	Determination of major and trace elements in the leachates from aqua regia and microwave digestion procedures.....	85
2.1.2.6	X-ray fluorescence.....	86
2.1.2.7	Micro X-ray fluorescence	87
2.1.2.8	Estimation of uncertainty.....	87

2.1.3	Results and discussion.....	88
2.1.3.1	Validation of microwave-assisted total digestion and XRF.....	88
2.1.3.2	Validation of aqua regia extraction.....	91
2.1.3.3	Application of the XRF, microwave and aqua regia based methods for the analyses of environmental samples.....	92
2.1.4	References.....	100
2.2	pH _{stat} vs. tests d'extracció simple per avaluar la lixiviació de metalls pesants i arsènic en mostres ambientals.....	105
2.3	Establiment d'una metodologia de laboratori per a la selecció de materials per la immobilització de metalls pesants en sòls contaminats.....	119
2.3.1	Remediació de sòls contaminats amb metalls amb l'addició de materials-part I: Caracterització i viabilitat d'estudis per a la selecció de materials de residus no perillosos i silicats	121
2.3.2	Remediació de sòls contaminats amb metalls amb l'addició de materials-part II: Tests de lixiviació per avaluar l'eficiència dels materials en la remediació de sòls contaminats.....	141
2.4	Aplicació de la metodologia anteriorment establerta per avaluar l'eficiència dels materials a escala de planta pilot.....	155
2.4.1	Introduction.....	157
2.4.2	Materials and methods	158
2.4.2.1	Samples	158
2.4.2.2	Primary sample parameters.....	159
2.4.2.3	pH titration test.....	160
2.4.2.4	Trace element sorption-desorption experiments in materials.....	160
2.4.2.5	Preparation of soil+material mixtures at laboratory scale	161
2.4.2.6	Structural analyses of the samples.....	161
2.4.2.7	Application of the pH _{stat} leaching test to soil and soil+material mixtures originated at laboratory	162
2.4.2.8	Experiments at pilot plant scale.....	162
2.4.2.9	Determination of major and trace elements in the solutions	163
2.4.3	Results and discussion.....	164
2.4.3.1	Characterization of soil and materials.....	164
2.4.3.2	Application of titration and pH _{stat} leaching tests to soil, materials and soil+material mixtures originated at laboratory scale	170
2.4.3.3	Experiments with samples originated at pilot plant scale	179
2.4.4	References.....	193

3. Discussió de resultats	199
3.1 Comparació de mètodes analítics per a la determinació del contingut total d'elements en mostres inorgàniques d'interès ambiental	201
3.2 Avaluació de tests de lixiviació a escala de laboratori per als estudis de desorció de metalls en matrius ambientals	209
3.3 Avaluació de l'eficàcia a escala de laboratori de l'addició de materials a un sòl contaminat	213
3.3.1 Selecció i caracterització de les mostres a escala de laboratori	213
3.3.2 Avaluació de l'eficàcia a escala de laboratori de l'addició de materials a un sòl contaminat	218
3.4 Aplicació de la metodologia anteriorment establerta per avaluar l'eficiència dels materials a escala de planta pilot.....	223
4. Conclusions	231

Acrònims i abreviatures

ANC	<i>Acid Neutralization Capacity</i> Capacitat de Neutralització Àcida
AR	<i>Aqua Regia</i> Aigua Règia
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BCR	<i>Community Bureau of Reference</i>
BET	Brunauer-Emmer-Teller
BNC	<i>Basic Neutralization Capacity</i> Capacitat de neutralització Bàsica
CEC	<i>Cation Exchange Capacity</i> Capacitat de Bescanvi Catiònica
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i> Comitè Europeu de Normalització
C_{eq/f}	Concentració de metall en equilibri en la fase líquida
C_i	Concentració de metall inicial
CRM	<i>Certified Reference Material</i> Material de referència certificat
C_{sorb}	Concentració de metall sorbida a la fase sòlida
DOC	<i>Dissolve Organic Carbon</i> Carboni orgànic dissolt
DTPA	<i>Diethylene Triamine Pentaacetic Acid</i> Àcid dietilentriaminpentaacètic
EDTA	<i>Ethylene Diamine Tetraacetic Acid</i>

	Àcid etilendiamintetraacètic
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer</i> Plasma acoblat inductivament amb espectrometria de masses
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometer</i> Plasma acoblat inductivament amb espectrometria d'emissió òptica
K_d	Coeficient de distribució sòlid-líquid
m	massa
MW	<i>Microwave</i> Microones
n	número de replicats
NGR	Nivell genèric de referència
SEM-EDX	<i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray spectroscopy</i> Microscòpia d'escombratge electrònic-Espectroscòpia de dispersió d'energia de raig-X
s_{biaix}	Desviació estàndard dels replicats analitzats del material de referència
TOC	<i>Total Organic Carbon</i> Carboni Orgànic Total
u_{biaix}	Incertesa del biaix
u_c	Incertesa global
u(C_{ref})	Incertesa del valor certificat de material de referència
u_{proc}	Incertesa del procediment
US-EPA	<i>Unit States-Environmental Protection Agency</i> Estats Units-Agència de Protecció Mediambiental
V	Volum
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> Difracció de Raig-X
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i> Fluorescència de Raig-X
μXRF	<i>micro-X-Ray Fluorescence</i> micro-Fluorescència de Raig-X

Prefaci

El sòl és un recurs no renovable a curt i mitjà termini ja que els processos que generen un sòl són extremadament lents i requereixen de milers d'anys. El sòl és un sistema dinàmic d'elevada vulnerabilitat, susceptible d'alterar-se i de perdre el seu equilibri natural. A més a més, no és un sistema aïllat, sinó que presenta interaccions dinàmiques amb la geosfera, l'atmosfera i la hidrosfera, per la qual cosa està exposat a l'entrada de contaminants a través de moltes fonts de contaminació. L'origen dels metalls pesants en els sòls, que pot ser geogènic i antropogènic, marca el nivell de concentració, la forma química i la mobilitat a la qual es troben. La contaminació per metalls pesants en sòls presenta un problema a causa de la seva persistència en el medi, ja que no es degraden. Per tant, la seva presència en sòls s'ha anat incrementant des dels inicis de la revolució industrial. Els metalls pesants més comuns en el sòl són el Pb, Zn, Cd i Cu, i l'As com a metal·loide, i la forma química en la que es troben influeix la seva solubilitat, mobilitat i toxicitat en els compartiments ambientals i a la cadena tròfica. En els propers anys es preveu un augment en la quantitat de sòl contaminat a gestionar per les empreses especialitzades i, en resposta a la necessitat creixent de recuperar l'entorn, s'han desenvolupat moltes tècniques de remediació. En nombrosos casos, les intervencions per tractar la contaminació de sòls per metalls pesants es basen en l'addició de materials, el que permet augmentar la retenció dels contaminants i diluir la concentració dels mateixos en les mesclures sòl+material resultants, amb la finalitat de fer menys accessible el metall pesant a les plantes i evitar la possible contaminació a altres compartiments ambientals i a la cadena tròfica.

Objectiu general de la tesi

L'objectiu general d'aquesta tesi és l'estudi i selecció de materials viables per a ser emprats en estratègies de remediació de sòls contaminats amb metalls pesants a través d'augmentar la immobilització del contaminant. En el cas de sòls contaminats amb metalls pesants, és especialment d'interès considerar l'ús d'aluminosilicats i residus industrials no perillosos per a la remediació dels sòls.

1. Introducció

1.1 El sòl

El sòl és un sistema ambiental heterogeni i dinàmic constituït per tres fases: sòlida, líquida i gasosa. En el present estudi el possible rol de la fase gasosa de sòl es considerarà negligible ja que la present tesi es centrarà en la contaminació de sòls per metalls pesants¹ amb molt baixa volatilitat. En aquest context, es pot considerar que la interacció entre els metalls pesants i el sòl està controlada pels equilibris de distribució entre la fase líquida (solució de sòl) i la fase sòlida [1]. En conseqüència, les fraccions minerals i orgàniques de la fase sòlida i la solució de sòl juguen un paper molt important en la distribució i interacció dels contaminants.

¹ D'ara en endavant per agilitzar el context de lectura es farà servir la terminologia de metalls pesants per fer referència a totes aquelles espècies inorgàniques a nivell de concentració traça, tant els metalls pesants pròpiament dits com els metal·loides, com ara l'As.

1.1.1 Fracció mineral

La textura d'un sòl és una de les propietats més comunament emprades a l'hora de caracteritzar-lo físicament. La textura indica la proporció de les diverses fraccions granulomètriques que constitueixen el sòl. La significació d'aquesta caracterització rau en el fet que la mida de les partícules pot associar-se amb la presència de tipus diferents de minerals que mostren una interacció marcadament diferent amb els contaminants. Els tres grups bàsics amb diferent mida de partícula són sorra, llim i argila.

Si es considera com a material del sòl tota aquella partícula de diàmetre inferior a 2 mm [2,3] la fracció granulomètrica denominada sorra correspon a les partícules amb un diàmetre entre 50 µm i 2 mm. Els grans de sorra són minerals primaris, de la roca original que no han estat alterats, com ara el quarz i el feldspat. El llim correspon a la fracció mineral amb un diàmetre de partícula comprès entre 2 i 50 µm. L'argila correspon a la fracció de partícules de grandària inferior a 2 µm, i està formada principalment per minerals secundaris, com els aluminosilicats (caolinita, montmoril·lonita, etc.) resultants de la meteorització i recombinació dels minerals primaris. Entre tots els materials de la fracció mineral del sòl, els minerals argilosos són els que més rellevància tenen en la interacció de la fase sòlida amb substàncies catióniques. No obstant, aquesta fracció també pot incloure altres minerals amb partícules fines, tals com òxids metàl·lics o carbonats.

A continuació es mostren els components més rellevants de la fracció mineral en relació amb la seva interacció amb els metalls pesants:

- Aluminosilicats. Els aluminosilicats estan formats per dues unitats estructurals: un tetràedre (T) amb quatre àtoms d'oxigen al voltant d'un catió central, normalment Si^{4+} , i un octàedre (O) de sis àtoms d'oxigen o grups hidroxil al voltant d'un catió de menor valència, normalment Al^{3+} . Els aluminosilicats més abundants presenten una estructura basada en agrupaments T-O (1:1) o T-O-T (2:1). Tal i com es pot observar a la **Figura 1**, en els agrupaments 1:1, com ara la caolinita, una capa octaèdrica comparteix els àtoms d'oxigen amb una capa tetraèdrica. Als agrupaments 2:1, com ara les esmectites, la capa d'octàedres

s'uneix a dos capes tetraèdriques. Els aluminosilicats sovint s'allunyen de l'estructura ideal explicada anteriorment ja que durant el procés de cristal·lització tenen lloc substitucions per cations de radi aproximadament igual, però estat d'oxidació diferent, denominades substitucions isomòrfiques. En les capes (T) l' Al^{3+} pot substituir el Si^{4+} , i en les capes (O) el Mg^{2+} i el Fe^{2+} poden substituir l' Al^{3+} . En conseqüència, es produeix un augment de càrrega negativa en la superfície de l'argila que es pot compensar mitjançant la sorció² de cations que, ocasionalment, poden penetrar en els espais interlaminars. Els cations sorbits (Na^+ , K^+ , H^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ i Al^{3+}), al no formar part de l'estructura, poden ser substituïts o bescanviats per altres cations de la solució de sòl. Aquest fenomen de bescanvi catiònic té gran importància en el sòl perquè afecta la retenció i alliberament d'espècies catiòniques [4].

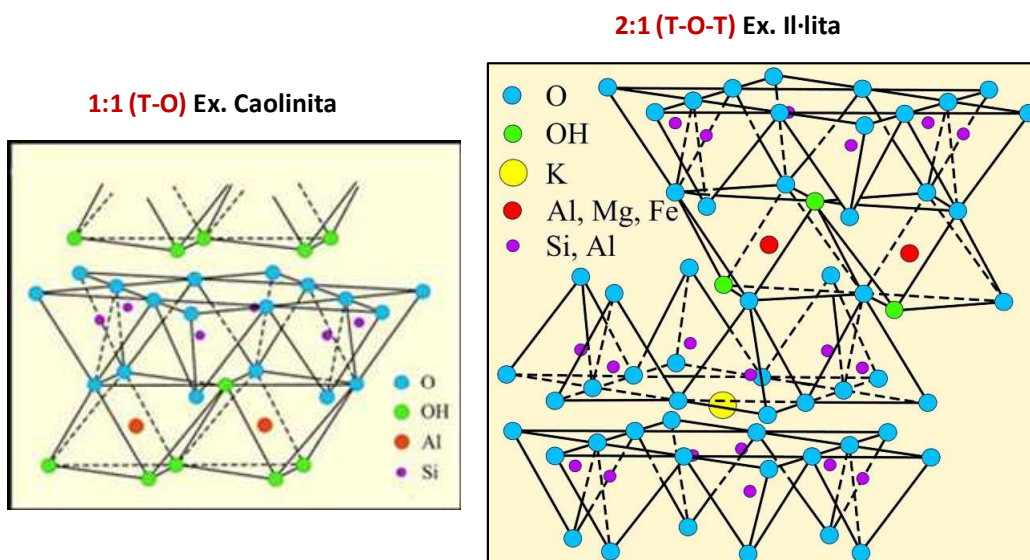


Figura 1. Representació tridimensional de l'estructura en capes dels aluminosilicats 1:1 i 2:1 [5].

- Òxids metàl·lics. En els sòls es pot trobar una gran varietat d'òxids, d'hidròxids i oxihidròxids de ferro, manganès i alumini. Aquests compostos tenen una àrea superficial específica i reactivitat elevades [6], per la qual cosa presenten una gran capacitat de sorció d'elements traça mitjançant substitucions isomòrfiques de cations divalents o trivalents, o per processos d'oxidació superficial. Els òxids

² En el context d'aquesta tesi s'emprarà la paraula sorció per definir qualsevol procés que porti a la incorporació d'una espècie en la fase sòlida d'un material mitjançant diferents mecanismes, com ara adsorció, bescanvi catiònic i precipitació.

metàl·lics també es poden trobar en forma de col·loides amb densitat de càrrega elevada, que presenten interacció electrostàtica amb els ions presents en la solució de sòl.

- Carbonats. Els carbonats més habituals en la fase sòlida d'un sòl són la calcita (CaCO_3) i la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Aquests minerals presenten una gran capacitat de bescanvi catiònic a causa dels seus enllaços, predominantment, iònics amb calci i magnesi [2].

1.1.2 Fracció orgànica

Es forma a partir de restes de plantes i animals com a resultat de les transformacions ocasionades pels microorganismes. Dos grans grups de substàncies componen la matèria orgànica del sòl:

- Les substàncies húmiques són mesclades extremadament heterogènies de molècules amb diversos grups funcionals, les quals poden constituir el 60-80% de la fracció orgànica del sòl i es classifiquen de forma operacional en tres grans grups en funció de la seva solubilitat: àcids fúlvics, solubles a qualsevol valor de pH; àcids húmics, solubles en medi bàsic; i humina, que és la fracció insoluble en tot l'interval de pH. Cal destacar que no existeixen límits definits entre els tres grups, sinó que les seves propietats com pes molecular, acidesa i grau de hidrofobicitat varien de forma contínua, essent els àcids fúlvics els de menor pes, major acidesa i menor hidrofobicitat [4].
- Les substàncies no húmiques representen el 20-30% de la fracció orgànica i són polisacàrids, proteïnes, hidrats de carboni, etc.

Tot i que la fracció orgànica pot suposar només un petit percentatge de la fase sòlida dels sòls, ajuda a mantenir l'estructura del sòl i juga un rol clau en varis processos físics, biològics i químics dels sòls, incloent-hi la retenció dels metalls pesants [7]. La matèria orgànica pot presentar, als valors de pH habituals en sòls (entre 5 i 8), un nombre de càrregues negatives molt elevat i, per tant, pot contribuir a la capacitat de

bescanvi catiònic en el sòl a causa de la desprotonació dels grups funcionals, bàsicament carboxils. D'altra banda, la fracció orgànica té facilitat per a la complexació dels metalls pesants ja que en tenir nombrosos grups carboxil i hidroxil pot formar quelats [8]. La fracció orgànica no només pot aportar setis de sorció sinó que també pot participar de forma competitiva en els processos de sorció. Així, la matèria orgànica dissolta competeix amb la fase sòlida del sòl per la sorció d'alguns metalls pesants [9,10].

1.1.3 Solució de sòl

Està constituïda per l'aigua continguda en els porus i els compostos que conté dissolts, tant ions lliures com complexats amb lligands orgànics i inorgànics, així com matèria en suspensió [2]. Té un paper important en els processos de transport de contaminants a través del perfil del sòl, com també en els equilibris sòl-planta, ja que actua com a interfase entre els dos sistemes. La composició de la solució de sòl és clau per entendre la interacció dels metalls pesants amb les diferents fraccions sòlides del sòl. La presència d'ions dissolts en la solució de sòl pot comportar una competitivitat ió-metall i afectar la retenció del metall en el sòl. El contingut en col·loides, tant orgànics com inorgànics, pot facilitar el transport dels metalls a través de la fase aquosa. La presència de lligands, com els carbonats, fosfats o citrats, pot ocasionar la formació de complexos metàl·lics de gran estabilitat. La formació d'aquests complexos pot influir en la sorció dels metalls de diferent manera depenent del pH del medi. Finalment, propietats de la solució de sòl, com ara el pH o el potencial redox, poden modificar tant les propietats de la fracció sòlida del sòl com la dels metalls, i tenir una gran influència en la sorció dels metalls pesants.

1.2 Contaminació de sòls

Un sòl contaminat és el propi sòl, subsòl o restes d'edificació que, a causa d'activitats humanes, contenen components químics de caràcter perillós en concentracions superiors a les que els són pròpies i que comporten un risc inacceptable per a la salut pública o per als ecosistemes [11]. És per això, que la legislació existent delega a cada Comunitat Autònoma fixar els nivells genèrics de referència (NGR) dels metalls pesants en funció de diversos criteris segons sigui l'objectiu de protecció (salut humana o ecosistema) i l'ús final del sòl. D'acord amb el Reial Decret RD 9/2005, els NGR

indiquen *la concentració d'una substància contaminant en el sòl que no comporta un risc superior al màxim acceptable per a la salut humana o els ecosistemes* [12].

Els sòls són sistemes biogeoquímics sota contínues modificacions biològiques i químiques. Com a sistemes biogeoquímics poden contenir una gran varietat d'elements químics, pel que pot resultar difícil establir a partir de quina concentració un element deixa d'ésser essencial i passa a ser un contaminant. Els sòls contaminats poden tenir altres efectes molt diversos, com les pèrdues de recursos i les conseqüents pèrdues econòmiques. Això pot provocar que el sòl deixi de ser utilitzable si no es sotmet a un tractament de descontaminació o immobilització dels contaminants.

Alguns dels efectes negatius més significatius dels contaminants en el sòl i en les seves funcions són [2]:

- Pèrdua del poder depurador del sòl a causa de la superació de la capacitat d'incorporació d'ions.
- Disminució qualitativa i quantitativa del creixement normal dels microorganismes del sòl, fet que fa augmentar la fragilitat de l'ecosistema.
- Incorporació de compostos potencialment tòxics a la cadena tròfica a través de la seva absorció radicular per part dels cultius en sistemes agrícoles.
- Contaminació de les aigües superficials i/o subterrànies per processos de transport i migració de contaminants.
- Disminució de les funcions de suport d'activitats d'oci, ja que els espais contaminats presenten problemes de salubritat per als usuaris.

1.2.1 Causes de la contaminació

L'origen dels contaminants en els sòls pot ser geogènic, és a dir, d'origen natural, provinents de la roca mare, d'activitat volcànica o de lixiviacions de minerals, i antropogènic, provinents de residus perillosos, activitats industrials, mineria, pràctiques agrícoles i residus urbans. L'origen principal dels sòls contaminats és l'ús indiscriminat per cobrir les necessitats de l'activitat humana. El sòl és el suport d'una intensa activitat socioeconòmica, però posseeix una capacitat limitada per suportar l'impacte creixent que l'home exerceix sobre ell. Les principals causes de la contaminació d'un sòl en són [13]:

- Processos industrials, durant els quals es poden produir emissions que es dipositin en els sòls.
- Residus municipals, que esdevenen un dels problemes més seriosos pel que fa a la seva gestió. Les dues alternatives més emprades són enterrar-los (possible contaminació de les aigües subterrànies) o incinerar-los (possible contaminació atmosfèrica per alliberament de metalls volàtils). Una alternativa que cada cop va agafant més pes és la revalorització dels residus en la immobilització de contaminants.
- Incorrecte emmagatzematge o abocament incontrolat de residus.
- Altres: Situacions imprevistes com ara els accidents industrials, activitats agràries incorrectes, les explotacions mineres o vessaments de transports terrestres.

La **Figura 2** mostra la influència en percentatge de les principals causes de contaminació de sòls. Tal i com es pot observar, el major pes recau en la producció industrial, la qual inclouria majoritàriament la indústria del petroli i les centrals elèctriques.

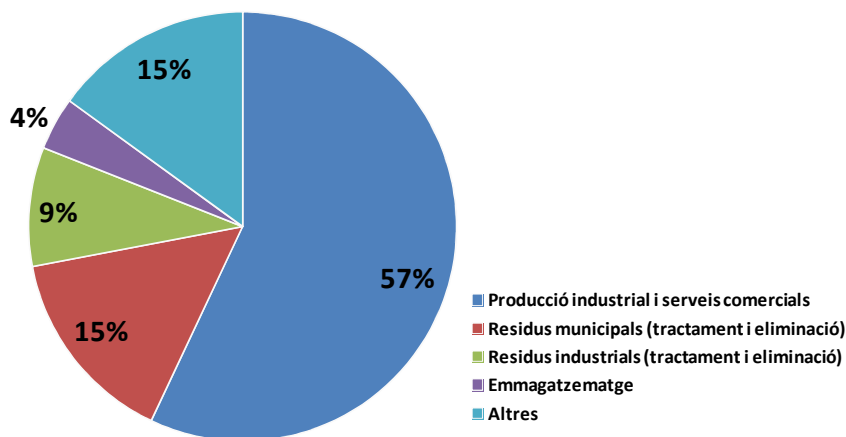


Figura 2. Activitats que causen la contaminació de sòls a Europa [14].

1.2.2 Contaminació de sòls per metalls pesants

Els principals contaminants presents en els sòls europeus queden recollits a la **Figura 3**. Es calcula que gairebé el 40% dels sòls contaminats a Europa ho estan a causa dels metalls pesants. Desafortunadament, tot i la magnitud d'aquesta problemàtica, les opcions per a la rehabilitació del medi ambient i la gestió de sòls contaminats amb metalls pesants són limitades [15].

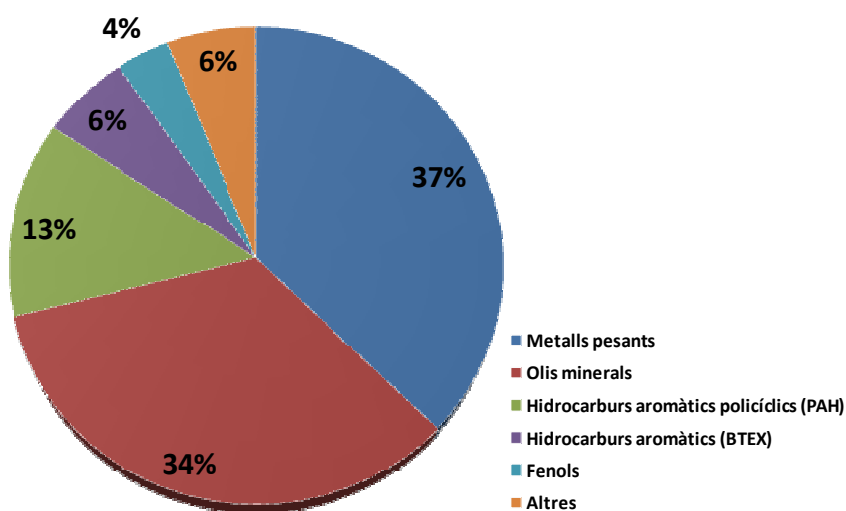


Figura 3. Principals contaminants presents en sòls contaminats europeus [14].

Els metalls pesants típicament presents en sòls contaminats són Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn, però també se solen trobar derivats organometàl·lics d'alguns elements traça, altres compostos inorgànics (NH_4^+ , F^- , CN^- ...), radionúclids i una gran varietat de compostos orgànics de diferent procedència (hidrocarburs, dioxines...).

1.3 Interacció dels metalls pesants amb els sòls

Els metalls pesants incorporats a un sòl durant un episodi de contaminació es troben normalment en formes més mòbils o disponibles que els que formen part de la composició original del sòl [16]. Per això, la determinació dels nivells de concentració total dels metalls pesants en el sòl resulta insuficient per a l'avaluació de l'impacte derivat de la contaminació, ja que concentracions similars poden representar riscos ambientals molt diferents en funció de la seva interacció amb les fases que componen el sòl. Per tant, un estudi d'interacció aporta informació valuosa sobre el posterior comportament i mobilitat dels metalls pesants en els compartiments ambientals.

En la **Figura 4** es mostren, de forma esquemàtica, els processos que descriuen la interacció dels metalls amb el sòl.

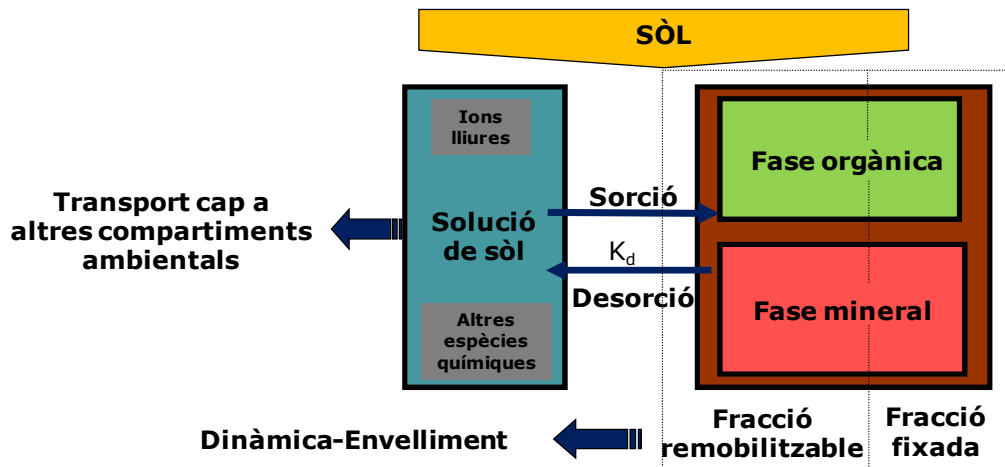


Figura 4. Processos implicats en la interacció dels metalls amb el sòl.

Quan el metall pesant entra en contacte amb el sòl, normalment a través de la seva fase líquida o solució de sòl, té lloc un procés de distribució del metall entre les diferents fases del sòl, bàsicament regit per un fenomen de sorció. La sorció és un terme que descriu la incorporació d'un compost a la fase sòlida del sòl mitjançant tres mecanismes generals: adsorció, bescanvi iònic i precipitació superficial. L'estudi del procés de sorció es duu a terme, habitualment, mitjançant la quantificació del coeficient de distribució sòlid-líquid (K_d). Aquest coeficient es defineix com la relació entre la concentració de l'espècie d'interès, en aquest cas el metall pesant, present en la fase sòlida i la present en la fase líquida del sòl quan el sistema es troba en equilibri i, s'expressa amb la següent equació:

$$K_d = \frac{C_{\text{sorb}}}{C_{\text{eq}}}$$

On el terme K_d és el coeficient de distribució [expressat normalment com $L \text{ kg}^{-1}$], el terme C_{sorb} és la concentració de metall pesant sorbit a la fase sòlida del sòl [ex. mol kg^{-1}] i la C_{eq} és la concentració de metall pesant en la solució en equilibri [ex. mol L^{-1}].

Aquest paràmetre depèn del tipus de metall pesant, de la seva concentració i de les propietats de sòl com ara el pH, la capacitat de bescanvi catiònic, la textura o el contingut de matèria orgànica. A més, es veu considerablement influenciat per la concentració d'espècies competitives en la fase líquida que puguin tenir un comportament de sorció similar.

Només una fracció del metall incorporat a la fase sòlida resta enllaçada de forma estable (fixada) als components de la fase sòlida, mentre que una altra fracció queda sorbida reversiblement i es pot tornar a solubilitzar, participant novament en els equilibris de distribució entre la fase sòlida i la solució de sòl. La fracció de metall no sorbida, o retinguda reversiblement, al quedar disponible en la solució de sòl, pot ésser transportada cap a zones no contaminades i incorporar-se a la cadena tròfica.

També s'ha de considerar el concepte de la dinàmica de la interacció entre els metalls i les fases del sòl, ja que els processos que controlen la interacció poden no ésser constants al llarg del temps. El comportament actiu de la fase sòlida del sòl pot fer variar la distribució del metall entre la fracció fixada i la fracció sorbida reversiblement, la qual sol disminuir amb el temps.

Un valor de K_d d'un metall concret en un sòl no descriu la dependència que existeix entre les propietats edàfiques del sòl i la seva capacitat de sorció. No obstant, existeixen estratègies com les de Sauvé et al. [17] a partir de les quals es poden arribar a obtenir equacions que relacionen els valors de K_d amb els paràmetres de sòl. Aquestes correlacions poden ser emprades en els models de predicció de risc ja que ajuden a explicar parcialment el comportament dels metalls pesants en el sòl.

1.3.1 Influència de les propietats físico-químiques del sòl

Les característiques físico-químiques del sòl poden tenir una certa influència en la partició d'un metall pesant entre la solució i les fases sòlides del sòl, el que afecta la mobilitat i la disponibilitat del metall pesant.

Sota el punt de vista de les propietats edàfiques, hi ha diversos factors que poden afectar la interacció del metall pesant en el sòl: pH, potencial redox, textura, capacitat de bescanvi catiònic, òxids i hidròxids de Fe i Mn, matèria orgànica i composició de la solució de sòl.

1.3.1.1 pH

El pH del sòl afecta a tots els processos químics que hi tenen lloc i, consegüentment, també determina el comportament dels metalls pesants en el sòl. En medis moderadament bàsics, normalment s'afavoreix la formació d'hidròxids metàl·lics i hidroxocomplexos de baixa solubilitat que, en precipitar, disminueixen la mobilitat del metall en el sòl. Altres elements que poden formar espècies químiques aniòniques, com ara l'As, són més mòbils en condicions alcalines atès que la repulsió electrostàtica augmenta en augmentar el pH ja que el sòl es carrega negativament de manera progressiva [7]. Tanmateix, una disminució de pH generalment provoca un augment de la fracció de metall disponible en la solució de sòl, a causa de l'augment de la competició amb els protons pels llocs de sorció negatius i a l'augment en la inestabilitat de diverses fases sòlides. Així, per sota de pH 6, la mobilitat dels principals metalls pesants augmenta de manera general, encara que en funció del metall pesant i del tipus de sòl [18].

Recentment, informació sobre l'acidesa del sòl s'està complementant amb estudis de determinació de la capacitat de neutralització àcida o bàsica d'un material basats en test harmonitzat pel Comitè Europeu de Normalització CEN/TS 15364, *Test de capacitat de neutralització àcida o bàsica* [19], el qual consisteix en posar en contacte la mostra amb una quantitat elevada d'aigua i posteriorment fer addicions successives d'àcid o base. Aquest test permet determinar la capacitat de neutralització

àcida/bàsica (ANC/BNC) d'una mostra la qual es defineix com la quantitat d'àcid o base que és necessària afegir al sòl per arribar a un valor de pH definit. S'expressa en meq H^+ /kg. Aquesta informació és necessària per predir l'impacte d'un escenari de contaminació quan el pH de la font de contaminació és diferent del de la mostra.

1.3.1.2 Potencial redox

A través de reaccions d'oxidació-reducció poden alterar-se les formes químiques en les que es troben els metalls pesants i modificar-se la seva solubilitat, o bé es poden solubilitzar les fases de sòl en les que el metall es troba sorbit. Els metalls pesants tendeixen a ser menys mòbils en condicions reductores que no pas en condicions oxidants. En condicions reductores els materials húmics i els sulfurs poden controlar el comportament de molts metalls en el sòl ja que en aquestes condicions els complexos àcid húmich-metal·lic són molt estables i els sulfurs metàl·lics extremadament insolubles. A més a més, certes condicions redox poden provocar la transformació de fases del sòl i alterar algunes de les seves propietats, com ara el pH [20].

1.3.1.3 Capacitat de Bescanvi Catiònic

La capacitat de bescanvi catiònic es defineix com la quantitat de cations que pot sorbir un sòl en la seva superfície carregada negativament. S'expressa en centimol de càrrega per cada kilogram ($cmol_c kg^{-1}$). En un sòl depèn, bàsicament, del seu contingut en argiles i matèria orgànica, ja que són els components de sòl que aporten una major quantitat de càrregues negatives a la superfície sòlida, tal i com s'ha explicat en apartats anteriors. Els cations de bescanvi més importants són Ca, Mg, K, Na i NH_4^+ . Un sòl amb una elevada capacitat de bescanvi catiònic pot donar lloc a una major sorció dels metalls, especialment d'aquells que es trobin en forma catiònica [2].

1.3.1.4 Textura

La textura del sòl és un factor important en la retenció dels metalls pesants. En general, els sòls amb una mida de partícula petita tenen més tendència per sorbir metalls pesants ja que tenen més superfície específica. Els minerals argilosos contribueixen en l'augment de la capacitat de bescanvi catiònic, especialment en sòls minerals [4].

1.3.1.5 Òxids i hidròxids de Fe i Mn

Els òxids i hidròxids de Fe i Mn juguen un paper important en la retenció dels metalls pesants, ja que tenen una elevada capacitat de fixar-los i immobilitzar-los, per adsorció específica o coprecipitació [20].

1.3.1.6 Matèria orgànica

Tot i que, en la major part dels sòls, la matèria orgànica constitueix només un 2-10% de la fase sòlida, la fracció de matèria orgànica juga, en funció del pH [20], un paper important en els processos de sorció dels metalls pesants. En condicions fortament àcides, els compostos orgànics afavoreixen la fixació dels metalls pesants en forma de complexos organometàl·lics insolubles en aigua, mentre que en condicions neutres o dèbilment alcalines, els àcids orgànics amb capacitat de complexació contribueixen a mantenir l'element solubilitzat [17].

1.3.1.7 Composició de la solució de sòl

Com ja s'ha esmentat prèviament, les espècies iòniques en solució que tinguin un comportament de sorció similar al dels metalls pesants i la presència de lligands inorgànics i orgànics amb els que els metalls pesants puguin formar complexos o precipitar, jugaran un paper clau en la interacció dels metalls pesants amb el sòl [21,22].

1.3.2 Metalls pesants en sòls

Els elements químics que en el sòl es troben en una concentració inferior a 100 mg kg^{-1} es consideren elements traça. Molts d'aquests elements són importants en el medi ambient com a micronutrients per a les plantes i per a la salut humana i animal. Però a nivells de concentració superiors, els elements traça poden esdevenir tòxics.

A continuació es presenten breument alguns dels metalls pesants (As, Cd, Cu, Ni, Pb i Zn) més significatius en els estudis de contaminació i que han estat considerats com a anàlits d'interès en la present tesi doctoral [7,23–29].

1.3.2.1 Arsènic

La forma més habitual de l'arsènic en sòls és l'arsènic elemental, principalment en forma de sulfurs en una gran varietat de minerals que contenen Cu, Pb, Fe, Ni i Co, entre d'altres. La forma antropogènica prové de la fusió de minerals de Cu, Pb, Co i Au on s'obté com a subproducte l'As en forma de As_2O_3 . També es troba present a les cendres procedents de la combustió del carbó.

Les seves aplicacions són ben diverses: preservant de la fusta, semiconductor, additiu en aliatges de plom i llautons, insecticida i herbicida, fertilitzants, indústria del pigment i la pirotècnia, decolorant en la indústria del vidre, etc.

L'arsènic té una química complexa i pot trobar-se en diferents formes químiques en el sòl, com ara sulfurs, òxids, arsenits i arsenats. A més, l'arsènic inorgànic pot transformar-se en formes orgàniques a causa de la metilació per part dels microorganismes presents al sòl. Per tant, les formes més predominants de l'arsènic en sòls són l'arsenit (As(III)), l'arsenat (As(V)) i els àcids monometilarsènic i dimetilarsènic.

Els principals factors que afecten a la interacció de l'arsènic són la mineralogia del sòl, la matèria orgànica, el pH i el seu estat d'oxidació. L'arsènic sòl trobar-se en l'estat d'oxidació +5 sota condicions oxidants i +3 sota condicions reductores. La reducció d'As (V) a As (III) augmenta la solubilitat de l'arsènic total a causa de la dèbil sorció de l'As (III) per les fases del sòl. L'arsènic inorgànic és relativament mòbil en els sòls en

ambdós estats d'oxidació, particularment en sòls alcalins. L'arsènic pot formar compostos insolubles amb òxids de Fe i Al, ser sorbit per la matèria orgànica o grups hidroxils en minerals argilosos. La sorció de l'arsènic en els òxids metàl·lics i en les argiles depèn molt de la relació que hi hagi entre el pH i el punt de càrrega zero del sòl. Mentre que la sorció del As (III) al sòl augmenta en augmentar el pH, la sorció del As (V) disminueix.

1.3.2.2 Cadmi

Es troba de manera natural, principalment en forma de CdS o CdCO₃. El cadmi no es troba en estat lliure i la seva forma més comuna és la greenockita, normalment també en forma de sulfurs associat amb el Zn, Pb i Co.

Com aplicacions el podem trobar en la fabricació de bateries, recobriments en la galvanoplàstia, indústria dels pigments, aliatges de punts de fusió baixos, barres de control en la fissió nuclear, semiconductors i estabilitzants de plàstics.

El cadmi en sòls majoritàriament es troba com a Cd²⁺ i associat a molècules orgàniques solubles i inorgàniques, tals com CdSO₄ i Cd(HCO₃)⁺. La mobilitat del cadmi augmenta en els sòls àcids amb baixa capacitat de bescanvi catiònic. En canvi, sòls amb una elevada capacitat de bescanvi catiònic, a causa de la presència de matèria orgànica o argiles amb una densitat de càrrega elevada, presenten una major sorció pel cadmi.

1.3.2.3 Coure

Als sòls es troba de forma natural, present a roques sedimentàries i minerals com ara la malaquita i la calcopirita. S'extreu com a producte mineral primari de les mines de sulfur i òxids de coure. És el tercer metall més emprat en el món. La principal font de contaminació de sòls són les activitats mineres.

Entre les seves aplicacions en destaquen l'ús en cables elèctrics, conductors, indústria de l'automòbil, ferroviària i marina, indústries dels pigments, fabricació de canonades,

elements arquitectònics i revestiments de façanes, recobriment de monedes, adob, pesticida i conservant de la fusta.

El coure es troba fortament associat amb la matèria orgànica i els hidròxids. La fracció de coure lliure (Cu^{2+}) és molt baixa ja que forma complexos amb la matèria orgànica dissolta, excepte si les condicions són extremadament àcides. Mentre que la concentració de coure lliure disminueix en augmentar el pH, la concentració total de coure en solució normalment augmenta a pH neutre ja que augmenta la concentració de matèria orgànica dissolta. Tot i així, l'efecte del pH en el Cu tendeix a ser relativament menor que en d'altres metalls divalents. El Cu en sòls es sorbeix fortament als minerals argilosos, òxids de Fe i Mn i matèria orgànica. El Cu coprecipita en presència d'hidròxids de Fe i Al, carbonats i fosfats.

1.3.2.4 Níquel

Es troba de manera natural en forma elemental o combinat amb d'altres elements formant minerals, com ara garnierita, millerita i pentlandita. Les principals fonts antropogèniques les trobem en la indústria del revestiment metàl·lic, la combustió de combustibles fòssils i les mines de níquel.

L'aplicació més comuna del níquel és en la fabricació de l'acer i altres productes metàl·lics. Però també es pot emprar com a catalitzador, en joieria o en la fabricació de monedes, entre d'altres.

El níquel en condicions reductores, i en presència de sofre, forma sulfurs insolubles. El níquel és relativament estable en solucions aquoses. En la solució de sòl pot existir en forma lliure, complexat amb lligands inorgànics i orgànics i/o associat amb col·loides minerals que es troben en suspensió. Tot i així, l'espècie predominant de níquel són els complexos amb la matèria orgànica. El níquel present a la solució de sòl és ràpidament sorbit per qualsevol de les superfícies de les fases sòlides del sòl, incloent-hi els fil·losilicats, òxids de Mn i Fe(Al) i substàncies orgàniques. No obstant, el contingut d'argila i òxids de Fe i Mn tenen una importància secundària enfront del pH. Comparat

amb d'altres metalls, es tracta d'un element molt mòbil, ja que l'afinitat del níquel per la fracció mineral del sòl és generalment menor que la del Pb, Cu i Zn.

1.3.2.5 Plom

Es troba de forma natural a l'escorça terrestre, majoritàriament es troba en forma de galena i en menor quantitat com a cerussita, anglesita i crocoïta. La principal font de contaminació de plom és la industrial, la qual inclou la fosa i processament de minerals de plom, la producció secundària de metalls, la fabricació de bateries, pigments i productes químics, i els residus contaminats amb Pb. Una altra font de contaminació és l'elevada quantitat de plom alliberada al medi ambient a causa del seu anterior ús com a additiu antidetonant en les benzines.

Les seves aplicacions són ben diverses: revestiment de cables, elements de construcció, indústria dels pigments, estabilitzadors de plàstics, pesca, detonadors i insecticides, entre d'altres.

1.3.2.6 Zinc

Es troba de forma natural al sòl. Atesa la seva reactivitat, el zinc no es pot trobar en forma metàl·lica lliure a la natura. Hi ha aproximadament 55 formes minerals del zinc, de les quals les més comunes són: esfalerita, esmitsonita i hemimorfita. La concentració de zinc al medi ambient està creixent a causa d'activitats industrials, tals com la mineria, la combustió del carbó i el tractament de l'acer.

Les aplicacions més comunes del zinc es concentren en les indústries de l'automòbil, metal·lúrgia i pintura, bateries i aliatges.

La disponibilitat del zinc depèn, a part del pH i la matèria orgànica, de la presència de cations competitiu, minerals argilosos i carbonat de calci. El zinc, juntament amb el cadmi, pot ser considerat com un metall molt mòbil i biodisponible.

1.3.3 Experiments de laboratori per a estudiar els mecanismes d'interacció metall pesant-sòl

L'estimació de la disponibilitat de metalls pesants en mostres de sòl contaminades és un pas crucial per avaluar el risc després d'un episodi de contaminació [16]. És per això que és necessari disposar d'eines de laboratori que permetin predir i quantificar la interacció dels metalls pesants en els sòls (per ex. capacitat de sorció; fracció remobilitzable), explicar els mecanismes que la governen i anticipar com la interacció pot variar en el temps i en funció de canvis en les condicions ambientals [30]. Els estudis a escala de laboratori permeten dur a terme un major nombre d'experiments, de durada més curta i menor variabilitat, i examinar un major nombre de variables que quan es realitzen a escala de camp, amb el que esdevenen una etapa prèvia en qualsevol estudi d'avaluació ambiental. Eventualment, els estudis de laboratori també donen suport al disseny i predicció de l'eficiència d'accions d'intervenció. Aquests avantatges compensen la possible limitació pel que fa a la seva representativitat de processos que potser només són significatius a escala de camp. Per estudiar la distribució del contaminant entre les fases sòlida i líquida del sòl, un paràmetre molt emprat és el coeficient de distribució sòlid-líquid (K_d). Aquesta distribució es pot avaluar en diferents escenaris: a partir d'un sòl no contaminat (K_d de sorció), amb una primera etapa d'incorporació del contaminant, o d'un sòl contaminat (K_d de desorció o grau de lixiviació) on s'estudia com de reversible és la incorporació del contaminant. A continuació es presenten els principals tipus d'estudis a dur a terme en el context d'elucidar la interacció metall pesant-sòl i avaluar-ne l'impacte ambiental.

1.3.3.1 Estudis amb sòls no contaminats

Els mètodes per estimar el valor de K_d de metalls pesants en sòls no contaminats inclouen mètodes en columna o experiments en *batch* amb mostres disperses [31–33].

Els mètodes en columna es basen en fer passar una solució amb l'element d'interès a través d'una columna de sòl. Aquests mètodes pretenen simular de forma realista les condicions de camp dinàmiques i quantificar el moviment del contaminant en relació

amb el flux d'aigües subterrànies. Es tracta d'un mètode àmpliament emprat, tot i que presenta una sèrie de desavantatges que limiten el seu ús, com ara temps d'anàlisi llargs i complexitat experimental i teòrica per modelitzar el transport del contaminant en la columna. Per una altra banda, els mètodes de laboratori en *batch* consisteixen en afegir una solució amb l'element d'interès a una mostra de sòl i deixar equilibrar la suspensió durant un període de temps determinat. Transcorregut aquest temps es separa la solució del sòl i es mesura la concentració de l'element que resta a la solució de contacte. Es tracta del mètode més emprat atesa la seva baixa complexitat, rapidesa, baix cost i versatilitat. El principal desavantatge és que no reproduïx necessàriament les condicions de reacció química que tindrien lloc en l'entorn real, en especial relacionades amb l'efecte de la relació solució de sòl/fase sòlida, que en els experiments en *batch* sol ser molt elevada.

En la present tesi, els estudis de sorció s'han realitzat seguint la metodologia en *batch* amb mostres disperses, la qual emprava tubs per posar en contacte la mostra a una relació volum de solució - massa de sòl relativament alta. La solució conté els metalls pesants d'estudi i possibles espècies competitives que poden existir en la solució del sòl. La **Figura 5** mostra un esquema d'aquesta metodologia on el terme C_i és la concentració de metall inicial, C_{eq} concentració de metall en equilibri a la fase líquida, C_{sorb} concentració de metall sorbida al sòl, V és el volum de la solució de contacte i m la quantitat de sòl afegida.

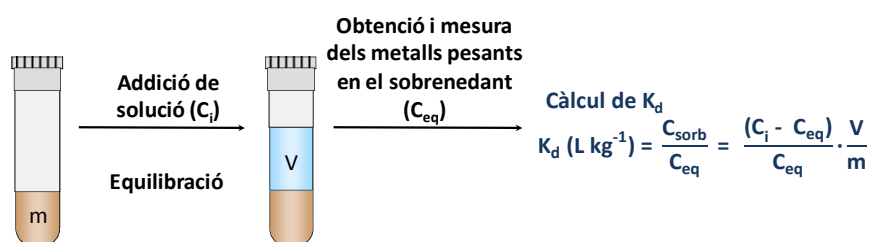


Figura 5. Diagrama del mètode en *batch* per a la determinació del valor de K_d .

Les condicions experimentals emprades poden influir notablement en el valor de K_d obtingut. Variacions en algunes condicions experimentals, com la ràtio entre la massa de mostra i el volum de solució de contacte emprat (S:L), filtració o no de les solucions,

la concentració inicial de metall o la composició de la solució contacte, poden produir variacions dels valors de K_d obtinguts de varis ordres de magnitud per a una mateixa combinació mostra-metall [34].

Tot i que no existeix cap protocol harmonitzat per a la determinació de valors de K_d , algunes organitzacions han proposat alguns procediments amb la intenció d'obtenir resultats comparables, com *Organisation for Economic Co-operation and Development* (OECD Test No. 106) que proposa fer servir com a solució de contacte CaCl_2 en una concentració de 0,01M [32] o *American Society for Testing and Materials* (ASTM D4319-93) la qual proposa utilitzar la solució obtinguda a partir de diversos rentats de la mostra per tal de simular al màxim la solució de sòl [33].

1.3.3.2 Estudis amb sòls contaminats

La quantificació de la fracció reversiblement sorbida pot realitzar-se segons diferents aproximacions, principalment mitjançant la determinació del coeficient de distribució sòlid-líquid de desorció (K_d desorció), mitjançant mètodes *in situ* o realitzant extraccions simples o seqüencials, emprant mostra de sòl dispersa (assaig de desorció en *batch*) o mostra de sòl compacta (mètodes en columna). Els experiments de desorció es poden dur a terme a partir dels residus procedents d'experiments de sorció o directament a partir d'un sòl contaminat.

Els mètodes *in situ* es basen en prendre una mostra que conté tant la fase sòlida com la líquida, separar ambdues fases i analitzar-hi l'element d'interès. Es tracta d'un escenari molt més real comparat amb el mètode en *batch* però, tot i així, s'empra poc sovint a causa dels problemes analítics que presenta la mesura de la fase sòlida i la gran variabilitat en els resultats obtinguts [31].

Els mètodes d'extracció simple i seqüencial són àmpliament emprats en molts estudis fonamentals, com ara per elucidar la química del sòl i avaluar l'estructura i composició dels components del sòl i així poder entendre els processos que controlen la mobilització i retenció dels metalls pesants en el sòl, així com elucidar els mecanismes de transport [35].

Les extraccions simples són principalment emprades per avaluar la fracció remobilitzable dels elements traça en el sòl i sovint es duen a terme per obtenir informació sobre el compliment o no de la legislació en sòls contaminats [36]. Les extraccions simples es basen en l'extracció amb un únic agent extractant sobre una mostra de sòl les quals, entre d'altres, permeten estimar el grau de reversibilitat del procés de sorció en les mateixes condicions en què aquest procés de sorció s'ha dut a terme [37]. A la bibliografia es troben descrits nombrosos procediments d'extracció, que abasten un ampli ventall d'extractants i condicions experimentals, com ara àcids forts diluïts, com el HNO_3 , solucions salines no tamponades, com el 0,01-0,1 M CaCl_2 [38], 0,1 M NaNO_3 [39] o 0,1 M NH_4NO_3 [40]. Els agents complexants com l'àcid etilendiamintetraacètic (EDTA), 0,01-0,05 M EDTA [40], o l'àcid dietilentriaminpentaacètic (DTPA), 0,005 M DTPA [41], també són àmpliament emprats per la seva capacitat de formar complexos solubles amb els metalls pesants. Aquesta variabilitat en els procediments d'extracció dificulta la comparació entre resultats, d'aquí la necessitat de l'existència de protocols harmonitzats i estandarditzats. Existeixen diferents protocols europeus per a l'extracció d'elements traça en sòls amb solucions salines no tamponades, com ara 0,01 M CaCl_2 amb una ràtio 1:10 a Holanda, 0,1 M NaNO_3 i 1 M NH_4NO_3 amb una ràtio 1:2,5 a Suïssa i Alemanya, respectivament [42].

La **Figura 6** mostra un esquema de l'extracció simple en *batch* per a la quantificació de la K_d de desorció, ja sigui a partir dels residus de les mostres emprades en l'assaig de sorció com a partir de sòls ja contaminats.

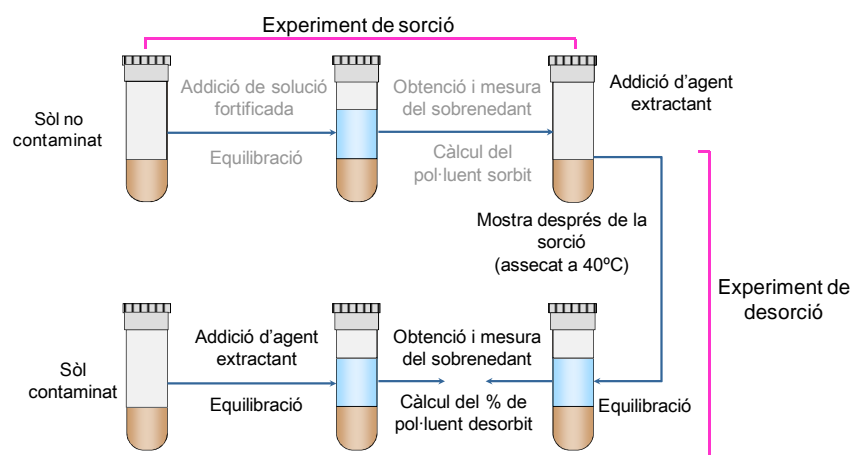


Figura 6. Diagrama del mètode de desorció en *batch*.

Les extraccions seqüencials es basen en la combinació de diferents extraccions simples aplicades sobre la mateixa mostra de sòl, emprant agents extractants i condicions experimentals cada cop més agressives per tal d'anar diluint diferents fraccions del sòl, i així poder avaluar l'associació de metalls amb els diferents components de la fase sòlida del sòl. En el seu origen, els esquemes d'extraccions seqüencials es van desenvolupar per a estudiar la distribució de metalls pesants en sediments i constaven d'un nombre elevat d'etapes on cadascuna tenia com a finalitat dissoldre una fracció del sòl concreta, resultant esquemes molt llargs i detallats com els proposats per Tessier [43] o Kersten i Förstner [44]. Posteriorment, es van proposar altres esquemes per a ser aplicats també a altres matrius com sòls, on es van canviar algunes condicions experimentals, modificar l'ordre de solubilització de les fraccions i, fins i tot, es van proposar nous agents extractants. Atesa la importància dels paràmetres experimentals, principalment el pH i el tipus d'agent complexant, en l'extracció de metalls pesants en sòls, amb el temps, s'ha anat deixant de banda la definició d'etapes segons la teòrica fracció de metall solubilitzada i s'han adoptat definicions més operacionals on es fa esment de la fracció de metall alliberat emprant un agent extractant i unes condicions experimentals determinades, indicant la fase del sòl amb la qual està relacionada. Un dels esquemes més emprats actualment, i que escenifica molt bé el canvi de mentalitat produït al llarg del temps vers a la concepció i definició de les etapes d'extracció, és el proposat per la *Community Bureau of Reference* (BCR),

actual *Standards, Measurements and Testing programme* (SMT), inicialment elaborat per Ure et al. [45] i modificat posteriorment per un grup d'experts europeus [46] per tal de convertir-ho en un protocol harmonitzat, el conegut com a *Modified BCR 3 steps*. Aquest protocol consta de tres etapes on es solubilitzen les següents fraccions de metall pesant: (1) bescanviable i sensible a processos d'acidificació, corresponent a metall enllaçat electrostàticament de manera feble al sòl i enllaçat a components, tals com carbonats (0,11 M CH_3COOH), (2) metall enllaçat a fraccions reduïbles, tals com òxids de Fe i Mn (0,5 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, pH 1,5 amb HNO_3) i, (3) metall enllaçat en fraccions oxidables, tals com sulfurs i matèria orgànica (H_2O_2 30% + 1 M NH_4COO , pH 2 amb HNO_3).

Factors clau com l'elevada operacionalitat dels esquemes d'extracció seqüencial, els fenòmens de reincorporació del metall pesant al sòl i competició entre els metalls extrets durant cada etapa d'extracció, així com la no selectivitat dels reactius emprats en cada etapa, fan que els resultats obtinguts d'aplicar esquemes d'extracció seqüencial tinguin una fiabilitat limitada [47].

Com que el pH i la capacitat complexant són un factor clau en la sorcio-desorció i en la lixiviació de metalls pesants en sòls contaminats. Altres autors [36] han fet comparatives de mètodes d'extracció fent servir extraccions simples, amb àcids i agents complexants, amb el protocol modificat de la BCR on s'ha arribat a la conclusió que una extracció simple emprant com a agent extractant un àcid és l'extracció més apropiada per a conèixer la concentració de metall pesant remobilitzable, només superada, per alguns metalls, pels mecanismes de complexació.

1.3.3.3 Test d'extracció/lixiviació a pH controlat

En els anys 90, el Comitè Europeu de Normalització (CEN) va iniciar un procés d'harmonització de nous tests de lixiviació a partir de tests de lixiviació ja existents [48]. Un d'aquests tests és el test de lixiviació a pH controlat (pH_{stat}), el qual inicialment va estar dissenyat per avaluar el comportament dels metalls pesants en materials de

desfet i industrials, i no va ser fins a finals dels 90 quan es va començar a aplicar en sòls [49].

El test de pH_{stat} consisteix en diferents extraccions simples fetes en paral·lel i a diferents valors de pH el qual permet avaluar, a partir de la determinació del contingut de metalls en els lixiviats obtinguts, com canvia la lixiviació del metall en cas de produir-se canvis de pH *in situ*. A més a més, dóna informació de la capacitat amortidora del sòl i la seva sensibilitat a canvis de pH com a resultat de canvis externs, com ara l'acidificació del sòl o l'addició de materials [50].

Alguns d'aquests tests harmonitzats pel CEN són, la *Influència del pH sobre la lixiviació amb addició inicial d'àcid/base* (CEN/TS 14429) [51] el qual consisteix en addicionar, a una ràtio líquid/sòlid (L/S) determinada, una quantitat d'àcid o base per tal d'arribar a un valor de pH predeterminat. Aquests assajos permeten analitzar els canvis en la lixiviació dels metalls pesants en funció dels canvis de pH. I el *Control continu de pH* (CEN/TS 14997) [52], on el pH s'ajusta a un valor determinat i es controla al llarg del test amb mesures contínues i addicions automàtiques d'àcid o base. Aquest test és especialment útil pel control de la lixiviació a un determinat pH.

En aquesta tesi ens centrarem en les extraccions simples i extraccions a pH controlat com a aproximacions experimentals per estimar la fracció extraïble de metall pesant en les diferents mostres objecte d'estudi.

1.4 Gestió d'un sòl contaminat

L'estudi d'un sòl contaminat té com a finalitat avaluar la gravetat d'un episodi de contaminació i determinar la necessitat o no de recuperar l'emplaçament. En el context de l'Estat Espanyol, les actuacions relacionades amb la gestió de sòls contaminats estan regulades pel Reial Decret RD 9/2005, del 14 de gener, pel qual s'estableix la relació d'activitats potencialment contaminants del sòl i els criteris i estàndards per a la declaració de sòls contaminats [12].

1.1.1. Protocol d'actuació per a la determinació d'un sòl contaminat i la seva gestió

La gestió d'un sòl contaminat és un procés gradual el qual es pot dividir en diferents etapes. Es parteix d'una fase inicial on es disposa d'indicis sobre la possible alteració del sòl i s'avança cap a fases en les quals s'adquireix més coneixement sobre l'episodi de contaminació. En cada fase s'avalua la informació obtinguda i es decideix si cal continuar endavant amb el procés. Aquest procés de gestió s'aplica de forma similar en l'àmbit internacional, tal i com ha establert l'Agència Europea de Medi Ambient. A continuació, es mostra una adaptació de l'esquema proposat per la ARC (**Figura 7**).

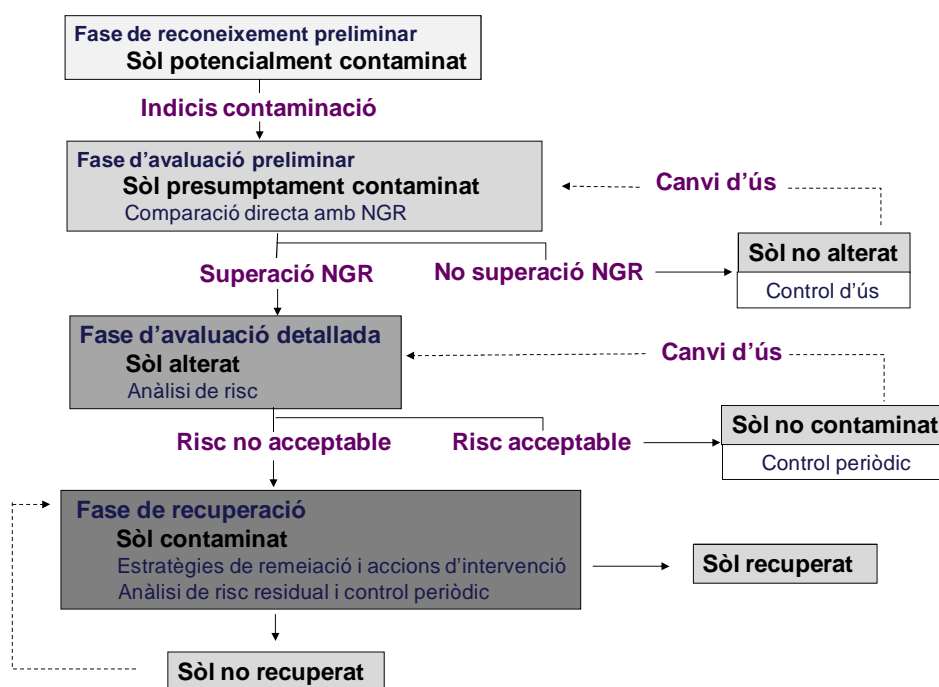


Figura 7. Diagrama de flux sobre la gestió d'un sòl (adaptat de la ARC).

La primera etapa del procés, la fase de reconeixement preliminar, consisteix en la recopilació de la informació que permeti valorar la possibilitat que s'hagin produït o es produeixin contaminacions significatives en el sòl degut a la activitat que s'hi hagi pogut desenvolupar. En aquesta fase s'identifiquen dos tipus d'emplaçaments diferents: aquells emplaçaments en què es desenvolupa o s'ha desenvolupat una activitat potencialment contaminant del sòl i aquells altres emplaçaments relacionats amb denúncies d'abocaments incontrolats, accidents, emplaçaments on es vegin involucrades substàncies perilloses, emplaçaments on es produeixen canvis d'ús del sòl,

etc. L'avaluació d'aquesta fase ha de permetre determinar si hi ha indicis de contaminació del sòl.

L'existència d'indicis de contaminació comportarà la necessitat desenvolupar una nova etapa d'investigació: fase d'avaluació preliminar. S'ha de disposar d'una primera aproximació real a la magnitud de la problemàtica i definir l'origen i la naturalesa del focus de contaminació. En aquesta fase, els resultats analítics de les mostres de sòls han de permetre la comparació directa d'aquests amb els NGR.

Com ja s'ha descrit anteriorment no existeixen uns NGR comuns per metalls en tot l'Estat Espanyol i és responsabilitat de cada Comunitat Autònoma establir els seus propis NGR en funció del risc per a la salut humana o els ecosistemes. La **Taula 1** mostra un esquema comparatiu entre els NGR de Catalunya [11], Andalusia [53] i Galícia [54]. Els valors dels NGR tenen en compte tant la protecció de la salut humana com la protecció dels ecosistemes. Els NGR per a la protecció humana s'estableixen tenint en compte els diferents usos del sòl: ús industrial, ús urbà i altres usos, entenent per altres usos aquells que, no sent ni industrials ni urbans, són aptes pel desenvolupament d'activitats agrícoles, forestals i ramaderes. Tal i com es pot observar a la taula, els NGR entre les diferents Comunitats presenten valors ben variables, degut a la diferència en el fons edafogeoquímic.

Si no se superen els NGR esmentats, estariem davant d'un sòl no alterat. En el cas que es canviïn les condicions d'ús dels sòls avaluats, s'hauria de tornar a determinar si se superen els NGR per aquest nou ús. Si se superen els NGR esmentats, el sòl estudiat presenta una alteració de la seva qualitat química i, per tant, caldrà dur a terme la següent etapa d'investigació.

Taula 1. NGR (mg kg^{-1}) de metalls pesants corresponents a la salut humana i ecosistemes aplicables a la Comunitat Autònoma de Catalunya [11], Andalusia [53] i Galícia [54].

		Protecció salut humana			Protecció ecosistemes
		Ús Industrial	Ús Urbà	Altres usos	
As	Catalunya	30	30	30	30
	Andalusia	300	-	50	100
	Galícia	50	50	50	50
Cd	Catalunya	55	5,5	2,5	0,6
	Andalusia	30	-	7 (pH < 7)	15
	Galícia	20	4	2	1
Cu	Catalunya	1000	310	90	55
	Andalusia	1000	-	300 (pH < 7)	500
	Galícia	200	100	50	50
Ni	Catalunya	1000	470	45	45
	Andalusia	750	-	200 (pH < 7)	500
	Galícia	200	100	75	75
Pb	Catalunya	55	60	60	60
	Andalusia	2000	-	350 (pH < 7)	1000
	Galícia	500	100	100	80
Zn	Catalunya	1000	650	17	110
	Andalusia	3000	-	600 (pH < 7)	1000
	Galícia	1000	500	300	200

La fase d'avaluació detallada ha de permetre caracteritzar amb precisió el focus de contaminació, delimitar l'abast de la contaminació de la zona afectada, determinar si el risc és acceptable (el sòl és considerat com a alterat) o inacceptable (el sòl és considerat com a contaminat). Els estudis de risc no es basen únicament en el contingut total del metall pesant en el sòl potencialment contaminat, sinó que es basen també en altres aspectes com ara la concentració de metall disponible, per exemple, a partir d'assajos de lixiviació per tal de poder estimar la mobilitat del metall.

La comparativa dels resultats analítics amb uns nivells de referència no està tan ben detallada com la fase d'avaluació preliminar, on els resultats es comparen amb els NGR establerts, atesa la mancança d'una legislació en l'Estat Espanyol sobre la quantificació del metall remobilitzable en el context de sòls contaminats per metalls pesants. Alhora de poder avaluar si la lixiviació del metall pot esdevenir un risc sovint es pren com a referència legislacions i bones pràctiques internacionals.

Exemples en són la legislació Alemanya DIN 19730 [55], la qual estableix uns límits d'intervenció en sòls respecte a l'extraïble amb NH_4NO_3 1M o els valors líndars de fracció extraïble que figuren en la Decisió Europea 2003/33/CE per la que s'estableixen els criteris i procediments d'admissió de residus en els abocadors [56], ja que en el moment en el que s'extreu un sòl contaminat del seu emplaçament original aquest esdevé residu. Aquesta directiva diferencia entre abocadors per a residus inerts, abocadors per a residus no perillosos i abocadors per a residus perillosos. La **Taula 2** mostra els valors límits d'aquestes dues normatives.

Taula 2. Límits d'intervenció (mg kg^{-1}) respecte a l'extraïble amb NH_4NO_3 i aigua per metalls pesants segons la legislació Alemanya i la Decisió Europea, respectivament.

	Legislació Alemanya		Decisió Europea	
		Abocadors per a residus inerts	Abocadors per a residus no perillosos	Abocadors per a residus perillosos
As	0,1	0,5	2	25
Cd	0,08	0,04	1	5
Cu	1	2	50	100
Ni	1	0,4	10	40
Pb	3	0,5	10	50
Zn	5	4	50	200

Igual que a la fase d'avaluació preliminar, l'acceptació del risc associat amb un sòl és funció de l'ús que se'n farà del sòl. Canviar les condicions d'ús pot comportar la necessitat de realitzar un nou estudi i determinar si existeix un risc acceptable o no.

En cas de considerar el sòl contaminat, addicionalment s'ha d'obtenir la informació necessària per passar a l'última fase d'estudi on es pretén recuperar el sòl a partir d'accions d'intervenció i estratègies de remediació. En qualsevol cas, la consideració d'un sòl com a contaminat comporta l'obligació de desenvolupar les actuacions de recuperació ambiental de l'emplaçament basades en tècniques de remediació. La remediació del sòl comporta la necessitat de realitzar un seguiment i control de la seva evolució i el monitoratge a mitjà o llarg termini per tal de garantir que els resultats s'ajustin als valors establerts. En cas contrari, s'haurien d'implementar propostes addicionals.

1.5 Estratègies de remediació

Les estratègies de remediació de sòls tenen com a objectiu principal, sempre que sigui possible, eliminar o reduir la concentració dels contaminants presents en el sòl, de tal manera que el sòl resultant de la remediació pugui ser reutilitzat. Tot considerant la impossibilitat tècnica d'aquest objectiu principal en molts casos, també poden tenir com a objectiu prioritari disminuir la mobilitat dels contaminants i, en conseqüència, disminuir fins a nivells acceptables el risc associat amb la seva concentració. Per tant, les estratègies de remediació es poden basar en extreure el contaminant, aïllar-lo i disminuir la seva mobilitat, o bé transformar-lo en una espècie de menor o nul·la toxicitat.

Donat l'estat actual de la legislació en matèria de sòls contaminats i atesa la manca de regulació de la fase d'avaluació detallada, és necessari disposar d'estudis de laboratori sobre l'efecte de la remediació de sòls, la qual cosa seria una valuosa eina prèvia per a la presa de decisions i per a la proposta de solucions per a la gestió de sòls contaminats.

Hi ha diferents criteris per a classificar les tècniques de remediació. Els més emprats són segons el lloc on es realitza el procés de remediació i segons el tipus de tractament [30,57,58].

1.5.1 Estratègies de remediació segons el lloc on es realitzen

En aquest grup s'hi troben les tècniques *in situ*, que tracten el sòl contaminat en el mateix lloc on es troba la contaminació i *ex situ*, que requereixen remoure el sòl contaminat prèviament a l'acció de remediació. A més, el tractament *ex situ* es pot realitzar en el mateix lloc (*on site*) o fora del lloc (*off site*). A la següent figura (**Figura 8**) es mostra un esquema de les tècniques *in situ* i *ex situ* més comunes i les quals es presentaran a continuació.

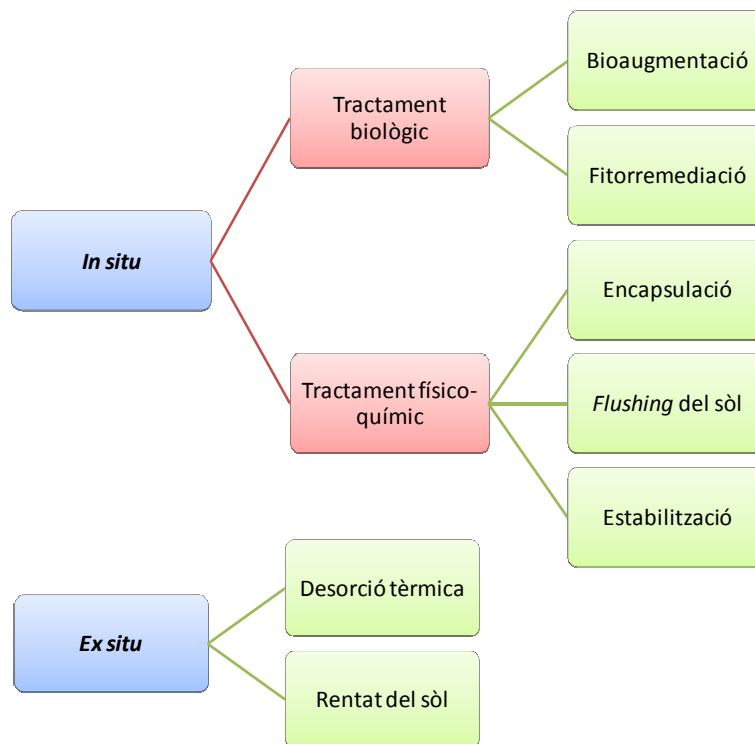


Figura 8. Esquema de tècniques *in situ* i *ex situ*.

Tal i com es pot observar a la figura les tècniques *in situ* s'han classificat en dues grans categories: tractament físico-químico i tractament biològic. El tractament físico-químico inclou l'encapsulació, el *flushing* del sòl i l'estabilització. El tractament biològic, el qual empra microorganismes o vegetació per remoure o immobilitzar els contaminants del sòl, inclou la bioaugmentació i la fitorremediació.

La remediació de sòls contaminats es realitza cada cop més a partir d'accions *in situ*, les quals són més viables, alteren menys l'estructura del sòl i suposen un cost molt més

baix que les estratègies *ex situ*, especialment quan ens trobem amb grans extensions de sòl contaminat.

La decisió per escollir el tractament més viable vindrà condicionada fonamentalment per dos factors:

- La zona on es troba el sòl contaminat. Moltes vegades no és possible l'excavació del sòl de la zona a recuperar, ja que es troba en una zona urbanitzada o industrial perillosa (benzineres, plantes químiques...), essent les tècniques *in situ* l'única alternativa.
- El cost que suposa tot el tractament de remediació, el qual s'estima en funció de la quantitat de sòl contaminat i la distància a la planta de tractament. Generalment, les tècniques *ex situ* són molt més inviables econòmicament que les *in situ*.

Tot i que les tècniques *in situ* presenten una sèrie d'avantatges, també tenen les seves limitacions. Encara que, des de un punt de vista teòric, amb les tècniques *in situ* es pot arribar a la completa eliminació dels contaminants, la realitat és que requereixen temps de neteja molt elevats i els percentatges d'eliminació dels contaminants són menors que amb les tècniques *ex situ*.

En aquesta classificació no s'ha inclòs l'atenuació natural ja que es tracta d'una tècnica de remediació alternativa. És una remediació passiva on la concentració del contaminant es veu reduïda bàsicament per mecanismes naturals [58]. L'atenuació natural pot ser causada per dilució, dispersió, volatilització o sorció dels metalls en el sòl. Atès que els processos d'atenuació natural poden ser llargs, aquests es poden complementar amb tècniques de remediació que requereixin la intervenció humana [20,59]. Per contra, és un efecte que s'ha d'estudiar independentment perquè a vegades pot ser tan eficient com una altra estratègia de remediació.

1.5.2 Tècniques de remediació segons el tipus de tractament

Un pas crucial per a la correcta remediació de sòls contaminats amb metalls pesants és la selecció de la tecnologia de remediació més apropiada. No obstant, sovint és difícil ja que habitualment la contaminació que presenten els sòls és multimetàl·lica i algunes tècniques de remediació poden ser específiques per a la font de contaminació i les característiques de l'emplaçament.

1.5.2.1 Desorció tèrmica

La desorció tèrmica és una tècnica de remediació de recent aplicació, en la qual el sòl contaminat s'excava i s'escalfa per remoure els components volàtils. Aquesta tècnica implica escalfar, en una cambra apropiada, el sòl contaminat en un interval de temperatura comprès entre 100 i 600 °C, de manera que els elements contaminants amb un punt d'ebullició dintre d'aquest interval són vaporitzats i conseqüentment eliminats del sòl (**Figura 9**). Tot i que és una tècnica àmpliament emprada per a la contaminació amb hidrocarburs, com ara el petroli, també pot ser emprada en la remediació de sòls contaminats amb metalls volàtils, com ara el mercuri.

El principal desavantatge que comporta l'ús d'aquesta tècnica és el posterior tractament dels contaminants que han estat vaporitzats [65, 66].

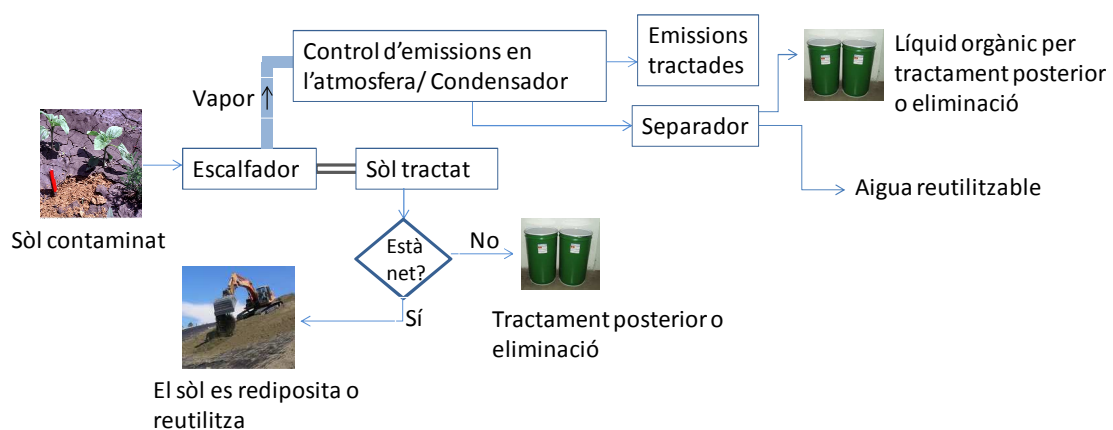


Figura 9. Esquema desorció tèrmica [60–62].

1.5.2.2 Rentat del sòl

El rentat del sòl és una tècnica *ex situ* que utilitza líquids (normalment aigua), ocasionalment barrejats amb solvents que seran seleccionats en funció de la seva solubilitat amb el contaminant, com ara àcids inorgànics (àcid sulfúric o clorhídric), àcids orgànics (àcid acètic o cítric) o agents quelants (EDTA), o bé processos mecànics per separar les partícules més fines del sòl (argila i llim) de les més grans (sorra i grava). Com que els metalls i d'altres contaminants tendeixen a unir-se i sorbir-se a les partícules més petites del sòl, si es separen aquestes dues fraccions s'arriba a una reducció de la concentració en el sòl contaminat. La **Figura 10** mostra un esquema d'aquesta tècnica.

Adicionalment, la fracció separada, que conté en la seva gran majoria partícules argiloses i llimoses, es pot tractar mitjançant altres tècniques com ara la incineració o la bioaugmentació, o eliminar segons la legislació corresponent.

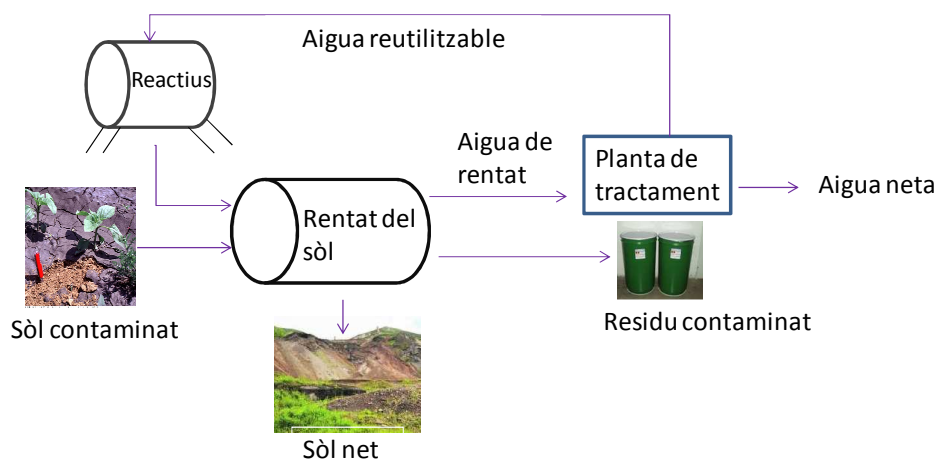


Figura 10. Esquema rentat del sòl [61,63,64].

Per al cas de sòls contaminats per metalls pesants, l'eficiència de la tècnica depèn de molts paràmetres edàfics (distribució de la mida de partícula, contingut d'humitat, heterogeneïtat de la matriu del sòl, etc.) i és poc eficient quan el metall està fortament unit a les partícules de sòl, si existeix una elevada variabilitat en les formes químiques

dels metalls presents, quan el metall es troba en totes les fraccions de mida de partícula del sòl o si la relació llim/argila és més gran del 30-50%, entre d'altres.

Més que un procés de tractament es pot considerar una tècnica de separació ja que no immobilitza al contaminant, i tant el sòl com la solució de rentat s'han de tractar posteriorment. A més a més, el procediment requereix remoure el sòl [57,65,66].

1.5.2.3 Bioaugmentació

La bioaugmentació es refereix a l'ús, en general, de microbiota per degradar els contaminants i fer-los innocus. Existeix una gran varietat de fongs, algues i bacteries efectius per a la remediació de sòls contaminats amb metalls pesants. Depenent del grau d'intervenció, la bioaugmentació generalment es pot considerar com una atenuació natural, amb poca o nul·la acció humana.

El procés implicat en aquesta tècnica de remediació, al ser de baix cost i ecològicament respectuós, el fa ser àmpliament acceptat, especialment si es duu a terme *in situ*. Com a principals desavantatges tenim l'elevat temps de tractament i les dificultats del monitoratge [57,66].

1.5.2.4 Fitoremediació

La fitoremediació és una tècnica que fa servir plantes per extreure, degradar, contenir o immobilitzar els contaminants en el sòl. En destaquen tres tipus:

Fitovolatilització

Els metalls són absorbits per les arrels i retranslocats a les fulles, amb la conseqüent transpiració a l'atmosfera. La fitovolatilització implica la transformació o degradació del contaminant; per tant, presenta l'avantatge d'originar normalment un producte

menys tòxic. Un cop a l'atmosfera, aquests productes poden ser degradats de manera més eficaç per la llum solar (fotodegradació) que no pas per la planta (fitodegradació). Tècnica emprada tant per contaminants orgànics com inorgànics, especialment seleni, mercuri i arsènic amb plantes com la *Brassica juncea*.

Fitoextracció

Els metalls s'incorporen a la planta a través de les arrels i queden emmagatzemats en els teixits de les plantes. Les plantes emprades per la remediació de metalls pesants solen ser escollides en funció de la seva capacitat de tolerar o bioacumular contaminants. Tot i així, l'índex de creixement, la producció de biomassa i la profunditat de les arrels també són factors a considerar. Es tracta d'una tècnica emprada més per contaminants inorgànics, com ara metalls pesants i radionúclids, que no pas contaminants orgànics, ja que aquests últims tendeixen més a transformar-se que no a acumular-se. A continuació es nombren les principals característiques que ha de complir una planta per a ser emprada en la fitoextracció:

- Ser tolerants a nivells elevats de concentració de contaminants.
- Tenir una arrel densa.
- Tenir una ràpida taxa de creixement.
- Tenir el potencial de produir una elevada biomassa.
- Acumular elevats nivells de contaminants en la part de la collita.

Existeixen dues estratègies diferents per a la fitoextracció de metalls pesants. La primera es basa en fer servir la hiperacumulació natural de certes plantes, algunes modificades genèticament. Una de les plantes més conegudes per hiperacumular el Zn és la *Thlaspi caerulescens* [66]. L'altra estratègia consisteix en la utilització de l'elevada biomassa de les plantes conjuntament amb una "millora quelant". L'addició d'agents quelants, com ara l'EDTA, i la conseqüent formació del complex metall-quelant augmenta la remobilització del metall del sòl [67]. Algunes de les plantes emprades en la fitoextracció inclouen la mostassa india, *thlaspi* i girasols. En general, només són eficaces en la part superior del peu a causa de les seves arrels poc profundes [58]. Un

cop contaminada la planta aquesta haurà de ser tractada de la manera més apropiada en cada cas. Alguns tractaments inclouen l'assecat o l'extracció àcida, però el tractament més àmpliament emprat és l'eliminació per incineració [57].

Fitoestabilització

Els contaminants, principalment metalls pesants, s'immobilitzen per incorporació a les arrels, precipitació d'ions metàl·lics, formació de complexos metàl·lics, o un canvi a un estat d'oxidació menys tòxic. Aquesta immobilització succeeix quan plantes com *Solanum nigrum* alteren la composició química i microbiana del sòl. Per fer més efectiva aquesta tècnica, se li pot addicionar al sòl materials que ajudin en la reducció de mobilitat dels metalls pesants [68].

La fitoremediació és una solució prometedora per una àmplia varietat de zones contaminades, encara que té les seves limitacions, relacionades bàsicament amb aspectes biològics d'aquest tipus de tractament. El principal desavantatge és que els contaminants han d'entrar en contacte amb la planta a través de les seves arrels, per tant només és viable per a una contaminació superficial. També és important que no es produeixi una transferència no desitjada dels contaminants, com ara la volatilització de compostos orgànics cap a l'atmosfera [57,58,65,66].

1.5.2.5 Encapsulació

L'encapsulació és una tècnica *in situ* en la qual el sòl contaminat és aïllat per barreres de baixa permeabilitat dissenyades per prevenir la lixiviació i dispersió dels metalls a través del sòl i aigües subterrànies. Aquesta tècnica també es pot emprar per contenir el sòl mentre s'està aplicant un altre tractament de remediació. **La Figura 11** mostra un esquema del sistema d'encapsulació on es poden veure les diferents capes que aïllen el sòl contaminat.

Es tracta d'una tècnica que, generalment, comporta costos menors als d'altres tècniques i és possible controlar el risc humà i ecològic associat amb el lloc on s'efectua la remediació.

Un dels grans desavantatges que presenta la tècnica és que no s'extreu el contaminant del sòl. A més a més, l'eficàcia del procés decreix amb el temps i depèn de les característiques del terreny i de la profunditat de la contaminació [57,65,66].

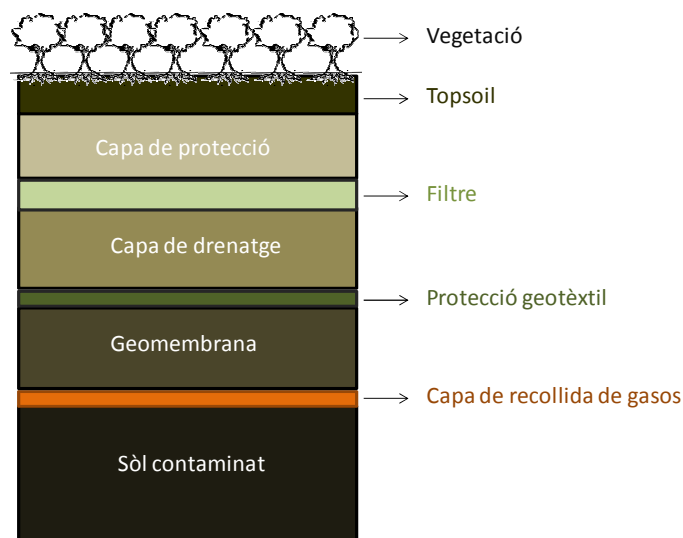


Figura 11. Esquema encapsulació [66].

1.5.2.6 *Flushing* del sòl

El *flushing* del sòl és una tècnica *in situ* en la qual s'inunda el sòl contaminat amb una solució d'aigua, generalment amb agents quelants, per tal de millorar la solubilitat del contaminant. Aquesta solució s'injecta o s'infiltra al sòl contaminant i desplaça el contaminant cap a una àrea controlada del sòl on es captura i bombeja a través d'una font d'extracció. La solució contaminada resultant és recollida i tractada segons la legislació corresponent. La **Figura 12** mostra l'esquema de la tècnica.

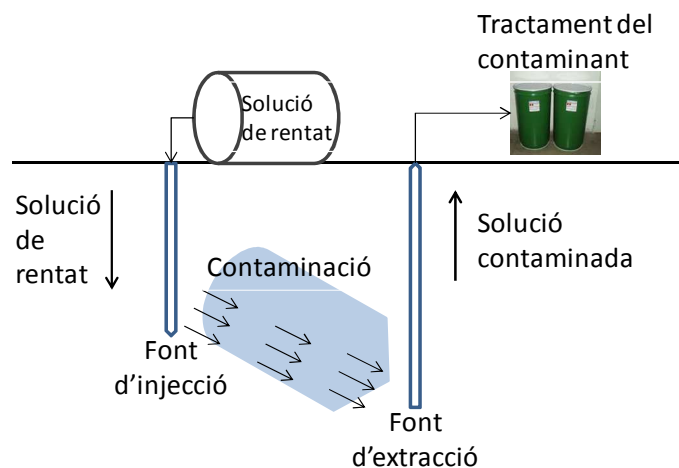


Figura 12. Esquema del *flushing* del sòl [62, 58].

L'eficiència de la tècnica es veu afectada negativament per determinats factors del sòl, com ara una elevada capacitat d'intercanvi catiònic i capacitat amortidora, o un elevat contingut en matèria orgànica i argiles, ja que el contaminant queda fortament retingut en la matriu del sòl i impossibilita la seva migració cap a la font d'extracció.

El principal desavantatge que presenta aquesta tècnica és la necessitat d'un tractament posterior de la solució contaminada generada. A més a més, en funció de la permeabilitat del sòl, els costos podran ser més elevats ja que es requerirà equipament extra per evitar el moviment dels contaminants cap una altra zona. També es tracta d'una tècnica de remediació que requereix de temps d'actuació llargs a causa de la lentitud dels processos de difusió [57,58,65,66].

1.5.2.7 Estabilització

L'estabilització o la immobilització consisteix en la reducció de la mobilitat i biodisponibilitat dels contaminants mitjançant l'addició de materials als sòls contaminats. L'objectiu d'aquest mètode és immobilitzar la fracció làbil del contaminant en el sòl a través d'afavorir processos de sorció. És una alternativa més viable als mètodes de remediació convencionals com ara l'excavació o eliminació als

abocadors, especialment quan es gestionen grans quantitats de sòl contaminats com, per exemple, els produïts per activitats mineres.

Les diferents propietats dels contaminants, especialment en sòls afectats per fonts de contaminació de diversa natura química, poden dificultar l'elecció del material per evitar, per exemple, la possible remobilització d'un o més contaminants com a efecte secundari de la seva aplicació. A més a més, la presència de mesclures de contaminants pot reduir l'eficiència en la seva estabilització a causa de la competició pels setis de sorció. Sovint es recomana combinar diferents materials per millorar l'eficiència en front de l'ús d'un sol material en sòls afectats per contaminacions mixtes.

Per a la selecció dels materials, a més de l'eficiència en la immobilització del contaminant, cal tenir en compte el preu, la disponibilitat, la proximitat geogràfica del material al sòl contaminat i que la composició del material a afegir no afecti negativament l'entorn [7,20,66,69]. Per al cas concret de la remediació de sòls contaminats amb metalls pesants, entre els materials candidats a ésser emprats per a la immobilització de contaminants, es troben productes naturals, residus no perillosos i altres subproductes de processos industrials.

L'aprofitament de residus i l'estudi de nous materials amb propietats adequades per a la seva utilització en tecnologies de remediació de sòls contaminats és actualment una de les línies prioritàries d'investigació a causa de la generació creixent de residus, conseqüència del progressiu desenvolupament industrial.

La proporció material-sòl a ser emprada és molt variable ja que depèn de molts factors com ara: disponibilitat del material, tipus de contaminant i la seva concentració, tipus de sòl, ús final del sòl, efectes o alteracions que pot provocar l'addició del material en l'estructura del sòl, entre d'altres. En resum, acaba sent una situació de compromís entre la remediació del sòl contaminat i la gestió del material a ésser emprat. A la bibliografia existeixen diferents estudis on les dosis de material afegides als sòls van des del 0,2% fins al 10% [70–72].

A continuació es presenten alguns dels materials àmpliament estudiats per la remediació de sòls contaminats.

Òxids metàl·lics

Els òxids metàl·lics redueixen la mobilitat dels metalls pesants per sorció en els setis de bescanvi superficials, coprecipitació o formació de minerals d'oxidació secundaris amb els metalls pesants. Goethita, hematita i ferrihidrita són els òxids de ferro més estables i que presenten una elevada àrea superficial. Estudis previs demostren que l'addició d'aquests òxids pot reduir la disponibilitat d'As, com també la del Cd, Cu, Ni, Pb i Zn [7,20].

Argiles

Les argiles, com la kaolinita o la montmoril·lonita, són minerals d'aluminosilicats secundaris amb una mida de partícula inferior a 2 µm. Les argiles presenten una elevada reactivitat amb els components catiónics del sòl ja que presenten una àrea superficial carregada negativament. Algunes argiles, com la kaolinita, poden presentar una càrrega neta positiva a baixos pH i per tant, sorbir anions en condicions àcides. L'addició d'aquests materials fa augmentar la capacitat de bescanvi catiónic i la superfície específica de sorció. Són materials idonis per elements traça com l'As, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni i Mn [73].

Zeolites

Les zeolites són aluminosilicats hidratats formats naturalment que ofereixen una elevada capacitat de retenció per ions carregats, tant positivament com negativament. Les zeolites presenten una similitud a les argiles quant a la seva composició predominant Si-Al, però tenen una estructura cristal·lina diferent, que comporta propietats diferents. Les zeolites també es poden sintetitzar a partir de les cendres volants [7], les quals també són emprades com a agents remediadors.

Les zeolites, tant naturals com sintetitzades, han estat testades àmpliament en la immobilització de metalls pesants. Presenten una elevada selectivitat pel Cd i Pb, però

també són efectives pel Cu, Zn, Tl, Mn, Co i As, tot i que la seva efectivitat en la immobilització dels metalls pesants en sòls contaminats dependrà del tipus de sòl i del tipus de zeolita emprada [20,74].

Cendres volants

Les cendres volants són principalment partícules vítries esfèriques produïdes durant la combustió del carbó polvoritzat. La composició química i les propietats físiques de les cendres volants difereixen molt depenent del carbó emprat, tractament rebut, manipulació i tecnologia de combustió. Les cendres volants estan principalment compostes per minerals de ferroaluminosilicats amb elevats continguts de Ca, Mg, Na, K i concentració variada d'elements traça com ara, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V i Zn. La seva elevada alcalinitat i capacitat de neutralització àcida fan de les cendres volants un material idoni per a la remediació de sòls pirítics [75]. Les cendres volants són més efectives en la immobilització d'espècies catióniques, com ara el Cu, Pb, Zn i Ni. L'aplicació de les cendres volants com a agents de remediació també presenten un impacte negatiu en la qualitat del sòl ja que pot provocar un augment en la salinitat del sòl i en la concentració d'elements traça [7].

Fosfats

L'ús de materials que contenen fosfat fa decreïxer la mobilitat de metalls pesants, fent-los precipitar formant una fase sòlida més estable. El mineral més emprat és l'apatita tot i que es fan servir diferents tipus de fosfats, tant naturals com sintetitzats. Els materials de fosfat poden reduir la mobilitat de Cu, Zn, Cd i, especialment, de Pb [71,76].

Materials calcaris

Materials com ara CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaO i MgO i subproductes industrials com la escuma sucrera, rica en CaCO_3 , o closques de bivalves, rica en CaO , són materials idonis per incrementar el pH del sòl i així aconseguir reduir la mobilitat del metall pesant mitjançant la precipitació o la sorció. Es tracta de materials idonis per a la immobilització de metalls pesants [15,77,78].

Guix

Alguns subproductes industrials que contenen guix, com el fosfoguix (residu provinent del processament de la roca fosfòrica) i el guix vermell (residu provinent del processament del diòxid de titani) han estat emprats per a reduir la disponibilitat i mobilitat de certs metalls pesants. El guix és un material apte en la retenció de metalls pesants en sòls, especialment adient per la immobilització del Pb ja que l'addició del material promou la precipitació del metall [70,79].

1.6 Casos de contaminació de sòls amb metalls pesants causats per residus d'activitats mineres

Tal i com ja s'ha vist en capítols anteriors, els residus generats a les activitats mineres poden esdevenir una font de contaminació important. A continuació, es farà una breu explicació dels residus que generen les activitats mineres i es descriuran dos exemples d'accidents en explotacions mineres que van comportar la contaminació de grans extensions i, en conseqüència, van obligar al disseny d'estratègies de remediació.

1.6.1 Explotacions mineres

En el context d'aquesta tesi s'ha treballat amb sòls contaminats amb metalls pesants provinents de la Faixa Pirítica Ibèrica. La Faixa Pirítica Ibèrica és una extensa zona geogràfica que abasta gran part del sud de la Península Ibèrica, des d'Alcácer do Sal (Portugal) fins a la província de Sevilla (**Figura 13**). Fa 350 milions d'anys l'activitat volcànica va donar lloc a vuit grans depòsits de sulfurs polimetàl·lics, majoritàriament en forma de pirita, però també s'hi troba calporita, blenda, galena i cassiterita [80]. Existeixen més de 60 explotacions mineres en les conques de drenatge dels rius Tinto i Odiel. Sent Río Tinto el districte miner més conegut de la Faixa Pirítica. Actualment, aquestes mines es troben abandonades a causa de la crisi estructural de la pirita com a matèria prima per fabricar àcid sulfúric.



Figura 13. Localització de les principals explotacions a cel obert de la Faixa Pirítica espanyola [81]. **1.** Localització d'un dels sòls d'estudi (Aljaraque).

Les activitats mineres desenvolupades en aquesta zona han deixat un territori molt degradat, amb innumerables escombreres abandonades que produeixen un fort impacte paisatgístic, i les quals encara continuen generant aigües àcides sulfatades i carregades amb metalls pesants.

L'exposició dels sulfurs a l'oxigen i a l'aigua provoca la seva descomposició i genera el que s'anomenen aigües àcides (**Figura 14**), que sovint contenen elevades concentracions d'ions metàl·lics. Aquestes aigües es coneixen amb el nom de drenatge àcid de les mines [80].i es caracteritzen per un color vermellós, amb valors de pH entre 2 i 5, i continguts anòmals de sulfats de ferro, manganès i elements traça potencialment tòxics (As, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn, Tl i Zn, entre d'altres) [80].

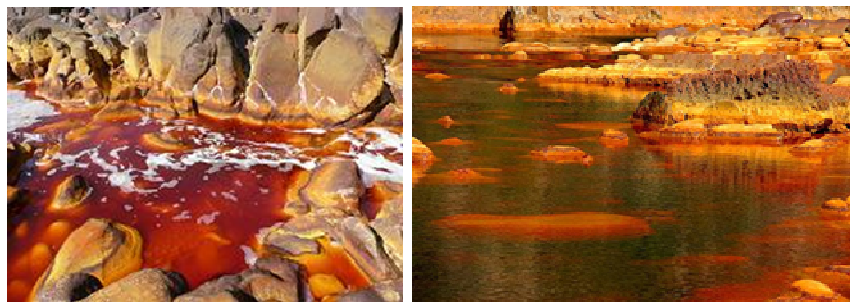


Figura 14. Drenatges àcids als rius Tinto (esquerra) i Odiel (dreta) [82].

Els sòls de l'entorn de les explotacions mineres es veuen afectats pels residus miners i les aigües àcides (**Figura 15**). En general, aquests sòls es caracteritzen per una classe textural desequilibrada, pèrdua de l'estructura edàfica, baixa capacitat de bescanvi iònic i de retenció d'aigua, i sobretot per la seva acidesa (pH inferior a 5) i elevat contingut de metalls pesants potencialment tòxics (As, Cu, Pb, Zn i Cd) [80].

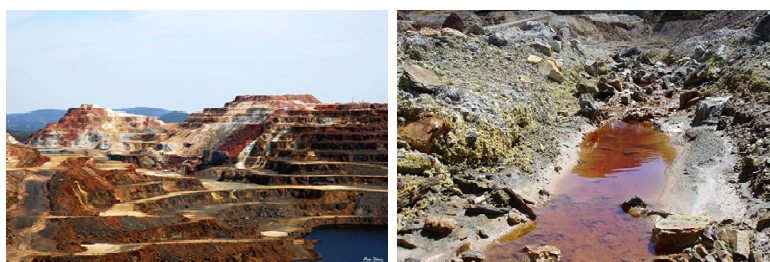


Figura 15. Sòls de zones de la Faixa Pirítica espanyola [83].

1.6.2 Accidents en explotacions mineres

Dos clars exemples d'accidents en explotacions mineres que han portat a la contaminació de sòls amb metalls pesants i ben contraposats entre ells són l'accident d'Aznalcóllar a Sevilla (1998) i més recentment, el d'Ajka a Hongria (2010).

1.6.2.1 Accident de la mina d'Ajka

L' accident produït a Ajka, Hongria, a l'octubre del 2010 va ser rellevant pel seu impacte mediambiental. El trencament d'una presa de residus d'una mina de bauxita, propietat de l'empresa MAL Zrt, va alliberar un llot altament tòxic pel seu elevat contingut de metalls pesants i alumini, conegut com fang vermell (**Figura 19**). En aquest cas, la situació resultant contrasta amb el cas d'Aznalcóllar (tal i com veurem més endavant), ja que es va tractar d'un vessament fortament alcalí ($\text{pH} = 13$), originat per la utilització de NaOH a elevades temperatures i pressió en el procés de producció de l'alúmina [84].



Figura 19. Presa trencada de la mina d'Ajka [85].

S'estima que el vessament va ser d'uns 700 hm^3 i que va afectar una extensió de 40 km^2 , incloent-hi rius com el Marcal, afluent del Danubi, i el propi Danubi. La **Figura 20** mostra tant un mapa de l'abast de l'accident com unes fotos aèries de com va quedar la zona.



Figura 20. Mapa de l'abast i zones afectades pel trencament de la presa d'Ajka [86–88].

La **Taula 5** mostra una comparativa del contingut total de metalls del fang vermell i del sòl [89]. El vessament del fang vermell va suposar un increment de pH en 5 unitats i en la majoria dels casos la diferència de concentració en els metalls va ser d'un ordre de magnitud.

Taula 5. Concentració d'alguns metalls pesants (mg kg^{-1}) en el fang vermell i el sòl.

	pH	Zn	Pb	Cu	As	Ni	Cr	V	Na (%)
Sòl	6,8	61	26	19	8,8	39	64	80	0,57
Fang vermell	12	130	160	52	140	290	620	870	4,3

El procés de recuperació va consistir en la retirada del fang vermell més superficial i la posterior neutralització de les aigües dels rius i dels sòls afectats. En el cas de les aigües, es va addicionar 1800m^3 d'àcid acètic i 23500 tones de guix [90], i en els sòls es va addicionar guix per neutralitzar l'efecte alcalí produït pel vessament i per desplaçar l'excés de Na acumulat que deteriorava l'estructura del sòl.

1.6.2.2 Accident a les mines d'Aznalcóllar

El 25 d'abril de 1998 va tenir lloc una de les majors catàstrofes industrials i ambientals a l'Estat Espanyol. El trencament del mur de contenció de la presa de residus de les mines d'Aznalcóllar, propietat de l'empresa Boliden Apirsa, va comportar l'alliberament d'una mescla heterogènia de llot pirític i aigües àcides (pH = 3) amb un elevat contingut de metalls pesants, tal i com mostra la **Figura 16**.



Figura 16. Mur de contenció de la mina d'Aznalcóllar trencat [85].

El vessament d'uns 4,5 hm³ de residu (3,6 hm³ d'aigua i 0,9 hm³ de llot pirític), va acabar sobre les riberes dels rius Agrio i Guadiamar. La superfície total afectada pel vessament va ser d'uns 45 km² aproximadament (50 km de llarg per 0,9 km d'amplada) [91]. La **Figura 17** mostra com va quedar part de la zona afectada pel llot pirític.



Figura 17. Zones afectades pel llot pirític procedent del vessament de la mina d'Aznalcóllar [63].

Tots els esforços inicials es van concentrar en retenir el vessament perquè no arribés al Parc Nacional del Coto de Doñana, un dels més importants d'Europa i reconegut com a

Patrimoni de la Humanitat l'any anterior a l'accident. Tot i que els llots van quedar retinguts en el Parc Natural, les aigües van arribar a la regió externa del Parc Nacional, fins a desembocar en el Guadalquivir i en les maresmes del Coto de Doñana.

La **Figura 18** mostra un mapa de la zona afectada i la **Taula 3** mostra una comparativa del contingut total de metalls pesants en els sòls, abans i després de l'episodi de contaminació (un cop eliminada la capa de llot) al llarg del vessament [16,92]. Es pot observar que en molts casos la concentració del metall es va veure incrementada fins a dos ordres de magnitud. Les diferències de concentració de metalls en els diferents sòls són degudes a la distància a la zona on té lloc el vessament, i de l'eficiència en la retirada de llots, entre d'altres.

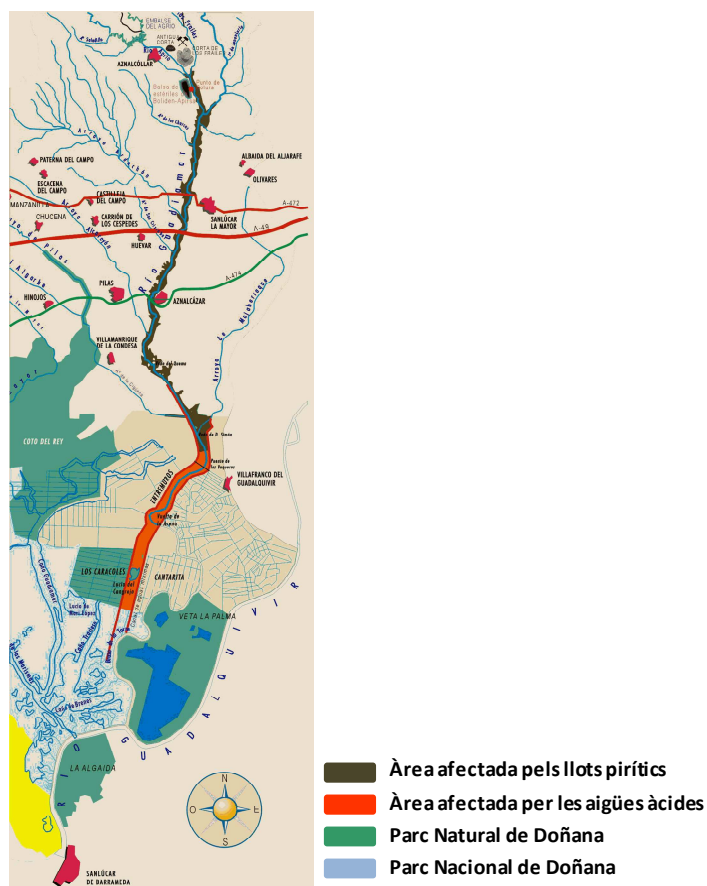


Figura 18. Mapa de la zona afectada [93].

Taula 3. Intervals de concentració d'alguns metalls pesants (mg kg^{-1}) en sòls contaminats al llarg del vessament (SC) i en sòls de referència (SR).

	pH	As	Cd	Cu	Pb	Zn
SR	7,8	18,9	0,2	30,9	38,2	109
SC	4,3-7,5	40-500	0,3-6	110-340	100-1600	160-1300

Com a primera acció de remediació es van retirar les capes de llot pirític superficial. Seguidament, en les zones menys contaminades es va llaurar el sòl i així es va poder mesclar les capes superficials més contaminades amb les capes interiors menys contaminades, per tal de diluir la contaminació. En algunes zones afectades amb llot superficial va ser necessària una segona neteja. Un any més tard (1999) es va repetir el procés de remoure la primera capa de sòl per tal d'eliminar el llot restant [91,94]. Seguidament, es va procedir a la immobilització dels contaminants addicionant materials calcaris com ara l'escuma sucrera (4 kg/m^2), de tal manera que es neutralitzessin els baixos valors de pH assolits durant el vessament [91]. L'addició de l'escuma sucrera va suposar l'increment de fins a dues unitats de pH del sòl i va permetre una disminució en la concentració dels contaminants de fins a un 50% [95]. Posteriorment (2000), es van addicionar materials rics en òxids de ferro amorfs (2 kg/m^2), els quals van afavorir la disminució de la solubilitat dels contaminants [91], tot i que el As encara presentava una elevada concentració. Per últim, es va fer servir l'ús de plantes natives, per tal que absorbissin i acumulessin els metalls pesants del sòl. Aquesta tècnica de remediació no va ser tan efectiva ja que moltes plantes no van aconseguir créixer, a més a més, de no presentar una elevada capacitat d'acumulació de contaminants [96].

1.7 Pla de treball

La consideració d'un sòl com a contaminat comporta desenvolupar i aplicar actuacions de recuperació ambiental de l'emplaçament. En funció del context i escenari del sòl contaminat cal dissenyar i aplicar procediments de remediació que siguin econòmicament efectius per mitigar l'impacte ambiental. Un d'aquests procediments es basaria en la immobilització química a través de l'addició de materials la qual fa augmentar la fixació de contaminants en els sòls contaminats i els inertitza.

A continuació es presenta el pla de treball en funció dels objectius específics marcats en la present Tesi.

Per assolir el primer objectiu específic, el qual va consistir en la comparació de mètodes analítics per a la determinació del contingut total d'elements en mostres inorgàniques d'interès ambiental, es va elaborar el següent pla de treball:

Com que es preveia un volum elevat de mostres a analitzar al llarg de la tesi i atesa la falta de consens a la bibliografia sobre els millors mètodes analítics per establir la concentració total de metalls en mostres ambientals, es va decidir fer una comparativa exhaustiva de mètodes analítics per a la determinació de metalls entre diferents tècniques d'anàlisi directa, com la fluorescència de raig-X (FRX) i microfluorescència de raig-X (μ FRX), i tècniques de mesura, com ara l'espectrometria d'emissió atòmica amb font de plasma acoblat inductivament (ICP-OES) i l'espectrometria de masses amb font de plasma acoblat inductivament (ICP-MS), que requereixen d'un pretractament de la mostra per posar l'analit en solució, sovint basat en una digestió amb àcids minerals concentrats. En aquest context es varen comparar l'extracció de metalls amb aigua règia (ISO 11466) o emprant una mescla d'àcids amb microones focalitzades seguint protocols proposats per organismes internacionals (per ex., EPA mètode 3052). Primerament es van fer estudis de validació dels diferents mètodes emprant materials de referència certificats. Un cop validats els mètodes es van aplicar a sòls contaminats amb metalls pesants i a materials amb diferent composició que podien ser candidats per a ésser emprats com a agents remediants.

Els resultats obtinguts es recullen a la secció 2.1.

Per assolir el segon objectiu, el qual va consistir en la avaluació de tests de lixiviació per a predir la mobilitat de metalls pesants en mostres ambientals, es va elaborar el següent pla de treball:

Per tal d'optimitzar l'estudi de la lixiviació de metalls pesants en mostres ambientals es va dur a terme un estudi comparatiu emprant tests basats en extraccions simples fent servir diferents agents extractants, tals com CaCl_2 , CH_3COOH i EDTA segons normes harmonitzades, com ara la *Standards, Measurements and Testing programme* (SMT), i el test de lixiviació *Influència del pH sobre la lixiviació amb addició inicial d'àcid/base*, el qual permet obtenir la corba de lixiviació del metall en tot un interval predeterminat de pH.

Els resultats obtinguts es recullen a la secció 2.2.

Per assolir el tercer objectiu, el qual va consistir en l'establiment d'una metodologia de laboratori per a la selecció de materials per la immobilització de metalls pesants en sòls contaminats, es va elaborar el següent pla de treball:

Primerament, es van caracteritzar les mostres de sòl pel que fa referència a paràmetres edàfics (textura, capacitat de bescanvi catiònic, carbonats...). Es va determinar el contingut total de metalls pesants i elements majoritaris, tant en mostres de sòl com en materials, informació útil per descartar aquells sòls que no suposen cap risc ambiental i per descartar aquells materials no aptes per ser emprats com a agents remediants. A més a més, es va fer una caracterització estructural tant dels sòls com dels materials per determinar les fases pures que hi eren presents. Un cop seleccionats els sòls d'estudi es van aplicar diferents test de lixiviació per determinar la concentració de metall extraïble en mostres de sòl. Els resultats obtinguts van permetre classificar el sòl mitjançant la comparativa amb els valors establerts per la directiva europea, així com obtenir informació referent al màxim de lixiviació dels metalls en el sòl.

Per altra banda, es van caracteritzar els materials determinant la seva capacitat amortidora aplicant el *Test de capacitat de neutralització d'àcid o base* (CEN/TS 15364)

i la seva capacitat de sorció de metalls pesants es va avaluar mitjançant assajos de sorció i desorció en *batch*. Amb tots aquests estudis previs es va procedir a la selecció d'aquells materials (residus no perillosos i aluminosilcats) que per les seves característiques de pH i capacitat de sorció elevats podrien ésser adequats per a la remediació de sòls contaminats amb metalls pesants.

Un cop seleccionats els materials més adients, es van assajar diferents combinacions de sòl contaminat-material amb una dosi al 10% a nivell de laboratori. Posteriorment, es van realitzar estudis de lixiviació de metalls pesants de les mesclures, a diferents valors de pH emprant el test de pH_{stat} *Influència del pH sobre la lixiviació amb addició inicial d'àcid/base* (CEN/TS 14429) i es van comparar els resultats amb els obtinguts per al sòl contaminat sense addició de material.

Els resultats obtinguts es recullen a la secció 2.3.

Per assolir el quart objectiu, el qual va consistir en l'aplicació de la metodologia anteriorment establerta per avaluar l'eficiència dels materials a un estudi a escala de planta pilot, es va elaborar el següent pla de treball:

Primerament, es van seleccionar i caracteritzar, conforme a la metodologia establerta en el pla de treball anterior, dos materials per a la remediació a escala de planta pilot d'un sòl contaminat amb metalls pesants. La planta pilot es trobava localitzada a Nerva (Huelva), dins de les instal·lacions de BEFESA. Es van realitzar quatre preses de mostra al llarg de tot un període de sis mesos. Aquestes mostres van ser sotmeses a les mateixes anàlisis que a escala de laboratori per dilucidar el paper de l'addició dels materials en la disminució de la lixiviació dels contaminants en el sòl remedit amb el temps.

Els resultats obtinguts es recullen a la secció 2.4.

1.8 Bibliografía

- [1] L. Evans, Chemistry of metal retention, *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989).
- [2] L. Porta, M. López-Acebo, C. Roquero, eds., *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*, Madrid (1994).
- [3] USDA, United States Department of Agriculture, www.usda.gov.
- [4] C. Brady, R. Weil, ed., *The Nature and Properties of Soils*, New Jersey (2008).
- [5] http://www.uclm.es/users/higueras/mga/Tema09/Tema_09_OtrosMin_2_1_archivos/image002.jpg, 2004 (2014).
- [6] C.E. Martínez, M.B. McBride, Solubility of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 743–748.
- [7] P. Hooda, ed., *Trace elements in soils*, London (2010).
- [8] J. Dijkstra, J. Meeussen, R. Comans, Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modeling study, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4390–4395.
- [9] J. Baham, G. Sposito, Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions, *J. Environ. Qual.* 23 (1994) 147–153.
- [10] K. Kaiser, W. Zech, Dissolved organic matter sorption by mineral constituents of subsoil clay fractions, *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163 (2000) 531–535.
- [11] Agència de Residus de Catalunya, <http://www20.gencat.cat/portal/site/arc/menuitem.0b722e55d906c87b624a1d25b0c0e1a0/?vgnnextoid=c4f89acf617d6210VgnVCM1000008d0c1e0aRCRD&vgnnextchannel=c4f89acf617d6210VgnVCM1000008d0c1e0aRCRD&vgnnextfmt=default>, (2014).

- [12] Reial Decret RD 9/2005, del 14 de gener, pel qual s'estableix la relació d'activitats potencialment contaminants del sòl i els criteris i estàndards per a la declaració de sòls contaminats (2005).
- [13] Y. Fujikawa, M. Fukui, A. Kudo, Vertical distributions of trace metals in natural soil horizons from Japan. Part 1. Effect of soil types, *Water Air Soil Poll.* 124 (2000) 1–21.
- [14] Collaborative network of the European Environment Agency, http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures#c5=soil&c9=&c15=all&c0=15&b_start=0&c8=overview, 2014 (2014).
- [15] C.G. Campbell, F. Garrido, V. Illera, M.T. García-González, Transport of Cd , Cu and Pb in an acid soil amended with phosphogypsum, sugar foam and phosphoric rock, *Appl. Geochem.* 21 (2006) 1030–1043.
- [16] M. Vidal, J. Sastre, G. Jiménez, T. Dagnac, R. Rubio, G. Rauret, Prediction of the impact of the Aznalcóllar toxic spill on the trace element contamination of agricultural soils, *Sci. Total Environ.* 242 (1999) 131–148.
- [17] S. Sauvé, W. Hendershot, E.H. Allen, Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1125–1131.
- [18] H.B. Bradl, Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, *J. Colloid Interf Sci.* 277 (2004) 1–18.
- [19] CEN/TS 15364, Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Acid and base neutralization capacity test, European Committee of Standardisation, Brussels (2006).
- [20] R. Hamon, M. McLaughlin, E. Lombi, eds., *Natural attenuation of trace element availability in soils* (2007).

- [21] J. Sastre, G. Rauret, M. Vidal, Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption-desorption parameters of heavy metals in soils, *Environ. Pollut.* 140 (2006) 322–339.
- [22] E.F. Covelo, F. a Vega, M.L. Andrade, Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components., *J. Hazard. Mater.* 140 (2007) 308–315.
- [23] C. Evanko, D. Dzombak, eds., *Remediation of metals-contaminated soils and groundwater*, Pittsburgh, PA (1997).
- [24] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxicological Profile for Arsenic*. GA: U.S. Department of Health and Human Service, Public Health Service (2005).
- [25] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxicological Profile for Zinc*. GA: U.S. Department of Health and Human Service, Public Health Service (2005).
- [26] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxicological Profile for Nickel*. GA: U.S. Department of Health and Human Service, Public Health Service (2005).
- [27] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxicological Profile for Lead*. GA: U.S. Department of Health and Human Service, Public Health Service (2007).
- [28] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxicological Profile for Cadmium*. GA: U.S. Department of Health and Human Service, Public Health Service, (2008).
- [29] R.A. Wuana, F.E. Okieimen, Heavy Metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation, *ISRN Ecology 2011* (2011) 1–20.

- [30] A. Sas-Nowosielska, R. Kucharski, M. Pogrzeba, eds., Soil remediation scenarios for heavy metal contaminated soils, Soil Chemical. Pollution, Risk Assessment, Remediation and Security. (2007).
- [31] EPA Method 402-R-99-004A, Understanding variation in partition coefficient, K_d , values, Washington DC (1999).
- [32] OCDE Test No 106, Adsorption-Desorption using a batch equilibrium method (2000).
- [33] ASTM Method D4319-93, Standard test method for distribution ratios by the short-term batch method (2001).
- [34] R.J. Serne, J.F. Relyea, The status of radionuclide sorption-desorption studies performed by the WRIT program, PNL-SA-9787, United States (1981).
- [35] C.R.M. Rao, A. Sahuquillo, J.F. Lopez Sanchez, A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials, Water Air Soil Poll. 189 (2008) 291-332.
- [36] A. Sahuquillo, A. Rigol, G. Rauret, Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments, Trac-Trend And Chem. 22 (2003) 152–159.
- [37] R. Comans, M. Haller, P. De Preter, Sorption of caesium on illite: nonequilibrium behavior and reversibility, Geochim. Cosmochim. Acta 55 (1991) 433-440.
- [38] V.J.G. Houba, I. Novozamsky, E.J.M. Temminghoi, eds., Soil and plant analysis, Part 5, The Netherlands (1997).
- [39] S.K. Gupta, C. Aten, Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils, Int. J. Environ. An. Ch. 51 (1993) 25–46.

- [40] I. Novozamsky, T.H. Lexmond, V.J. Houba, A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants, *Int. J. Environ. An. Ch.* 51 (1993) 47–58.
- [41] W.L. Lindsay, W.A. Norwell, Development of a DTPA soils test for zinc, iron, manganese and copper, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42 (1978) 421–428.
- [42] M. Pueyo, J.F. López-Sánchez, G. Rauret, Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils, *Anal. Chim. Acta* 504 (2004) 217–226.
- [43] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Anal. Chem.* 51 (1979) 844–851.
- [44] M. Kersten, U. Förstner, Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments, *Water Sci. Technol.* 18 (1986) 121–130.
- [45] A.M. Ure, Ph. Quevauviller, H. Muntau, K.B. Griepink, Speciation of heavy metals in soils and sediments: an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, *Int. J. Environ. An. Ch.* 51 (1993) 135–151.
- [46] G. Rauret, J.F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, Ph. Quevauviller, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, *J. Environ. Monit.* 1 (1999) 57–61.
- [47] A.J. Zimmerman, D.C. Weindorf, Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: a review of procedures., *Int. J. Anal. Chem.* 2010 (2010) 1–7.
- [48] D.S. Kosson, H.A. Van Der Sloot, F. Sanchez, A.C. Garrabrants, An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials, *Environ. Eng. Sci.* 19 (2002) 159–204.

- [49] V. Cappuyns, R. Swennen, The application of pH stat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 185–195.
- [50] H.A. Van Der Sloot, R.N.J. Comans, O. Hjelmar, Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils, *Sci. Total Environ.* 178 (1996) 111–126.
- [51] CEN/TS 14429. Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Influence of pH on leaching with initial acid/base addition, European Committee of Standardisation, Brussels (2006).
- [52] CEN/TS 14997. Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Influence of pH on leaching with continuous control pH, European Committee of Standardisation, Brussels (2007).
- [53] Junta de Andalucía, Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación (1999).
- [54] Xunta de Galicia, Niveles Genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia (2009).
- [55] DIN 19730, Sludge and Sediments (group S) Determination of leachability by water (S4), Berlín (1995).
- [56] Decision 2003/33/CE, establishing criteria and procedure for the acceptance of waste at landfill, Official Journal of European Communities, EU Commission, Brussels (2003).
- [57] C.N. Mulligan, R.N. Yong, B.F. Gibbs, Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation, *Eng. Geol.* 60 (2001) 193–207.

- [58] EPA Method 542/F-06/013, In situ treatment technologies for contaminated soil, US Environmental Protection Agency, Washington DC (2006).
- [59] C.N. Mulligan, R.N. Yong, Natural attenuation of contaminated soils, *Environ. Int.* 30 (2004) 587–601.
- [60] http://www.miliarium.com/Proyectos/SuelosContaminados/ArchivosMemoria/Tecnicas_Descontaminacion.gif, 2004 (2014).
- [61] <http://esferasistemasintegrales.files.wordpress.com/2013/07/p8190031.jpg?w=300&h=224>, 2006 (2014).
- [62] <http://kootenaybiz.com/images/uploads/landfill630.jpg>, 2012 (2014).
- [63] <http://edafologia.ugr.es/donana/recursos/plantita.jpg>, 1998 (2014).
- [64] http://www.miliarium.com/proyectos/sueloscontaminados/ArchivosMemoria/Tecnicas_Descontaminacion2.gif, 2004 (2014).
- [65] F.I. Khan, T. Husain, R. Hejazi, An overview and analysis of site remediation technologies., *J. Environ. Manage.* 71 (2004) 95–122.
- [66] A.P.G.C. Marques, A.O.S.S. Rangel, P.M.L. Castro, Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: An Overview of Site Remediation Techniques, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2011) 879–914.
- [67] Y. Chen, X. Li, Z. Shen, Leaching and uptake of heavy metal by ten different species of plants during an EDTA-assisted phytoextraction process, *Chemosphere* 57 (2004) 187–196.
- [68] A. Ruttens, J.V. Colpaert, M. Mench, J. Boisson, R. Carleer, J. Vangronsveld, Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. II: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on metal leaching., *Environ. Pollut.* 144 (2006) 533–539.

- [69] V.P. Gadepalle, S.K. Ouki, R. Van Herwijnen, T. Hutchings, Immobilization of heavy metals in soil using natural and waste materials for vegetation establishment on contaminated sites, *Soil Contam.* 16 (2007) 233–251.
- [70] V. Illera, F. Garrido, S. Serrano, M.T. García-González, Immobilization of the heavy metals Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with gypsum- and lime-rich industrial by-products, *Eur. J. Soil Sci.* 55 (2004) 135–145.
- [71] S. Brown, B. Christensen, E. Lombi, M. Mclaughlin, S. Mcgrath, J. Colpaert, et al., An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ, *Environ. Pollut.* 138 (2005) 34–45.
- [72] M.P. Rodríguez-Jordá, F. Garrido, M.T. García-González, Assessment of the use of industrial by-products for induced reduction of As, and Se potential leachability in an acid soil, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 328–335.
- [73] G. Montes-H, N. Marty, B. Fritz, A. Clement, N. Michau, Modelling of long-term diffusion – reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement, *Appl. Clay Sci.* 30 (2005) 181–198.
- [74] X. Querol, A. Alastuey, N. Moreno, E. Alvarez-Ayuso, A. García-Sánchez, J. Cama, et al., Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash, *Chemosphere* 62 (2006) 171–180.
- [75] N. Moreno i Palmerola, Valorización de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa. Aplicaciones ambientales, PhD Thesis, Barcelona (2002).
- [76] F. Garrido, V. Illera, C.G. Campbell, M.T. García-González, Regulating the mobility of Cd, Cu and Pb in an acid soil with amendments of phosphogypsum, sugar foam, and phosphoric rock, *Eur. J. Soil Sci.* 57 (2006) 95–105.
- [77] V. Ettler, O. Zelená, M. Mihaljevic, O. Sebek, L. Strnad, P. Coufal, et al., Removal of trace elements from landfill leachate by calcite precipitation, *J. Geochem Explor.* 88 (2006) 28–31.

- [78] D.H. Moon, J.-W. Park, K.H. Cheong, S. Hyun, A. Koutsospyros, J.-H. Park, et al., Stabilization of lead and copper contaminated firing range soil using calcined oyster shells and fly ash, *Environ. Geochem. Hlth.* 35 (2013) 705–714.
- [79] J. Aguilar-Carrillo, F. Garrido, L. Barrios, M. T. García-González, Sorption of As, Cd and Tl as influenced by industrial by-products applied to an acidic soil: Equilibrium and kinetic experiments, *Chemosphere* 65 (2006) 2377–2387.
- [80] J. Oliva, *Avaluació i caracterització d'una apatita biogènica pel tractament in situ d'aigües subterrànies i sòls contaminats per activitats mineres*, PhD Thesis, Barcelona (2011).
- [81] J.C. Fernández Caliani, Una Aproximación al Conocimiento del Impacto Ambiental de la Minería en la, *Rev. La Soc. Española Mineral.* 10 (2008) 24–28.
- [82] <http://elmineraldigital.blogspot.com.es/2012/05/el-estado-de-los-rios-tinto-y-odiel-es.html>, 2012 (2014).
- [83] <http://www.anadeniz.es/wp-content/uploads/2009/09/riotinto.gif>, 2009(2014).
- [84] A. Gelencsér, N. Kováts, B. Turóczy, Á. Rostási, A. Hoffer, K. Imre, et al., The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Characterization and Potential Health Effects of Fugitive Dust o Kov, *Environ. Sci. Technol.* (2011) 1608–1615.
- [85] <http://www.que.es/archivos/201010/3394894w-640x640x80.jpg>, 2010. (2014).
- [86] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/1/1e/Ajkai_v%C3%B6r%C3%B6siszap-katasztr%C3%B3fa_v%C3%A1zlat_2010-10-04.svg/250pxAjkai_v%C3%B6r%C3%B6siszap-katasztr%C3%B3fa_v%C3%A1zlat_2010-1004.svg.png, 2010. (2014).
- [87] http://ep01.epimg.net/elpais/imagenes/2011/09/15/actualidad/1316068669_850215_0000000000_sumario_normal.jpg, 2010 (2014).

- [88] http://2.bp.blogspot.com/_4W_JRbAQYc/TLsDNnXSMNI/AAAAAAAAAKAs/QahIRHNT8hg/s320/F845926_619hungria.jpg, 2011 (2014).
- [89] S. Ruyters, J. Mertens, E. Vassilieva, B. Dehandschutter, E. Smolders, The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Plant Toxicity and Trace Metal Bioavailability in Red Mud Contaminated Soil, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 1616–1622.
- [90] IMPEL –French Ministry for Sustainable Development-DGPR/BARPI- Hungarian Ministry for Rural Development, Massive alumina red sludge release after the failure of a containment dam (2010).
- [91] M. Simón, I. García, F. Martín, M. Díez, F. del Moral, J. a Sánchez, Remediation measures and displacement of pollutants in soils affected by the spill of a pyrite mine, *Sci. Total Environ.* 407 (2008) 23–39.
- [92] Junta de Andalucía, La restauración ecológica del río Guadiamar y el proyecto del corredor verde. La historia de un paisaje emergente (2008).
- [93] <http://www.unizar.es/guiar/1/Accident/Aznalc.htm#>, 2014 (2014).
- [94] J. Aguilar, C. Dorronsoro, E. Fernández, J. Fernández, I. García, F. Martín, et al., Soil pollution by a pyrite mine spill in Spain: evolution in time., *Environ. Pollut.* 132 (2004) 395–401.
- [95] R. Ordóñez, D. Kheraiwish, M.J. Polo, J. V. Giráldez, P. González, Influencia del enclavado sobre la movilidad de metales en un suelo contaminado en el Valle del Río Guadiamar (Sevilla), *Estudios de La zona. no saturada del suelo* 7 (2005) 29–32.
- [96] M.M. Sarria, Evaluación del comportamiento de arsénico, cobre, plomo y zinc en suelos afectados por el vertido de la mina de Aznalcóllar, PhD Thesis, Sevilla (2013).

2. Resultats

**2.1 Comparació de mètodes analítics per a la
determinació del contingut total d'elements
en mostres inorgàniques d'interès ambiental**

2.1.1 Introduction

To make decisions on metal-contaminated environmental samples, such as soils, sediments and sludges, we must determine the total concentration of trace elements in a high number of samples. These data can be used to establish representative concentration maps and gather information, and then to take appropriate actions to prevent the further spread of pollutants or to recover contaminated sites [1, 2]. The types of sample to be investigated may be extended to include those without a strictly environmental origin that are of environmental interest as they could be used in intervention actions. Such samples include silicates or non-hazardous wastes used to decrease the mobility of pollutants in contaminated samples [3, 4].

The need to determine rapidly and accurately the heavy metals and metalloids at trace level in environmental matrices has led to the development and continuous improvement of various analytical methods for sample digestion. The choice of the most appropriate instrumental techniques is essential to obtain exhaustive chemical information in the shortest time possible [5, 6, 7]. However, in most cases the quality of the determination of major elements has been disregarded [8, 9], although this is required to fully characterize soil and soil amendments and to monitor remediation actions based on the addition of materials enriched in Ca or Fe. In addition, few studies include a comparison with analytical methods that do not require a previous sample digestion [9, 10].

Sample digestion can be a laborious and time-consuming step, due to the properties of the samples [11]. Methods based on wet digestion (microwave-assisted acidic digestion and aqua regia) prior to the quantification step are most commonly used in environmental analyses [6, 12]. In both cases, the samples are often subsequently quantified by ICP-OES and ICP-MS, which are highly precise, sensitive and selective, and contribute less to the total analytical error than sample digestion [5].

Microwave-assisted acidic digestion is rapid, safe and efficient [7] and aims to determine total concentrations. Commonly used reagents are oxidizing acids, such as HNO_3 [13], complexing extractants, such as DTPA and EDTA [14], and mixtures of HF

and H_3BO_3 , which are required in particular to ensure total digestion of the sample when silica matrices are present [8, 15]. There is not yet full agreement on the procedure to be used, as microwave digestion is dependent not only on the apparatus specifications, but also on the individual characteristics of the samples [6, 16]. To date, a few official procedures have been recommended by international organizations, although they do not strictly aim at total digestion of samples. Examples are ASTM D5258-92 [17] for sediment samples; the US-EPA method 3051 [13] for sediment, sludge, soil and oil samples, which include nitric acid digestion; and the US-EPA method 3050B [18], in which sediment, sludge and soil samples are digested with nitric acid and hydrogen peroxide. In contrast, the US-EPA method 3052 [19] is a total digestion method that uses nitric and fluoride acids to digest siliceous and high organic matter content samples. However, the US-EPA method 3052 does not require a final step with boric acid, and several authors recommend re-dissolving the fluoride precipitates such as Ca-F, which could trap trace elements [15, 20, 21].

As an alternative to microwave total digestion procedures, aqua regia digestion in open tubes with block digesters following the ISO 11466 guideline [22] is considered a rapid, versatile sample digestion method for environmental matrices. However, this digestion procedure may fail to accurately quantify the total content of major elements that are part of clay mineral structures, such as K and Al, and trace elements such as Pb [6, 15].

Analyses of environmental samples can also be based on the use of instrumental techniques for solid samples, such as X-ray fluorescence (XRF) [23]. This technique avoids the problems of digesting separate aliquots, it allows the re-analysis of a sample for additional elements [9], and in situ measurements with field equipment are possible [24]. Additionally, micro-X-ray fluorescence (μXRF) has recently gained support as a simple and fast technique for direct elemental analysis in materials of different nature [25]. The principal advantages of μXRF are that it provides non-destructive analysis and requires little or no sample preparation [26].

The purpose of this study was to validate and compare microwave-assisted total digestion procedures, aqua regia extraction, XRF and μXRF for determining the total

content of major (Al, Ca, Fe, Mg and Mn) and trace (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) elements in environmental samples. Regarding microwave digestion, the study also included the examination of various mixtures of acids as well as the need for sample pretreatment before digestion. The techniques were first validated using certified reference materials (CRMs). They were subsequently applied to contaminated soil samples and materials that are potentially used in soil remediation.

2.1.2 Materials and methods

2.1.2.1 Certified reference materials

Two certified soils were supplied by the Community Bureau of Reference (BCR): CRM 142R “Light Sandy Soil” (142R) and CRM 143R “Sewage Sludge Amended Soil” (143R). These materials were selected according to their varying concentration in heavy metals (Cd, Co, Cu, Mn, Pb and Zn). The concentration of these elements in the two materials were certified both regarding total content and aqua regia extractable contents (**Table 1**). As is usual practice in the materials certification process, the total concentration values were obtained from the mean value resulting from the use of different techniques, such as direct analysis and wet digestion. Unlike the trace elements, the major element concentrations were indicated simply as additional information.

2.1.2.2 Samples

Six contaminated soils and three materials were used in this study.

The soil samples were coded as follows: ALJ, HUE, S9, S15 and DEP. These soils came from the southwest of Spain and had been affected by mining activities, including the incorporation of solid contamination by arsenopyritic, heavy-metal enriched sludges and/or exposure to acidic wastewaters. The concentration of metals was in most cases over the intervention limits defined in local government regulations (Junta de Andalucía, 1999).

An additional CRM (S025-050 “Sandy Loam Soil”), supplied by RT-Corp, was used as an internal control sample, as the procedure for digesting the sample was based on nitric acid and thus it was not considered to be a total digestion procedure.

The materials analysed were candidate amendments to be used in remediation strategies for contaminated soils. The following materials were tested:

- Sugar foam (SF), which is the waste that remains after manufacturing sugar from beet. This material was supplied by the sugar producer Azucarera Ebro S.L. (Spain).
- Wollastonite silicate (WOLLA), from Explotación Minera de Aroche (Huelva, Spain).
- Zeolitic material (ZEO), which originated from the zeolitization of fly ash at a thermal power station in Narcea (Spain) [27].

All samples were air-dried, sieved through a 2-mm mesh and homogenized on a roller table before being analysed. The soil samples were also ground to pass through a 40- μm sieve, in order to examine the effect of particle size on microwave digestions.

2.1.2.3 Aqua regia extraction

The aqua regia extraction of the samples was conducted in a P/Selecta Bloc Digest 12 digester, which was controlled by a P/Selecta RAT 4000051 time and temperature regulator. The aqua regia extraction was based on the 11466 ISO protocol [22]. The sample intake was 3 g with 28 mL of 37% HCl: 69% HNO₃ (3:1) acid mixture, which was placed in 250 mL Pyrex digestion tubes. First, the pre-digestion step was carried out at room temperature for 16 h. Then, the suspension was digested at 130°C for 2 h in a reflux condenser and air-condenser tube. The obtained suspension was then filtered through an ashless Whatman 41 filter, diluted to 100 mL with 0.5 mol L⁻¹ HNO₃, and stored in polyethylene bottles at 4°C until analysis.

2.1.2.4 Microwave total digestion

A closed microwave digestion system, Milestone Ethos Touch Control, with a microwave power of 1000 W and temperature control was used for digestion.

The sample intake was 0.3 g, and 69% HNO₃, 40% HF and H₃BO₃ were the reagents used alone or in mixtures in the two procedures tested. The first procedure applied was EPA method 3052 (MW_A), which consists in digestion with 9 mL HNO₃ and 3 mL HF. The temperature was increased from 25°C to 180°C for 5.5 min followed by a dwell time of 9.5 min at 180°C. The second procedure (MW_B) consisted in a dual stage with 6 mL HNO₃ and 2 mL HF in the first stage and a temperature increase to 190°C for 15 min followed by a dwell time of 30 min. After a cooling time of 10 min, in the second stage 16 mL 5 % (m/v) H₃BO₃ was added to mask the free fluoride ions in the solution and redissolve fluoride precipitates, and the resulting suspension was submitted to the same microwave settings of HNO₃/HF as in the first stage. Considering the small size of the sample intake, the effect of grinding the samples was investigated with soils submitted to MW_B, as further explained in Section 2.1.3.3.

The final solution obtained in all the digestion procedures was diluted to 50 mL with Milli-Q water and stored in polyethylene bottles at 4°C until analysis.

2.1.2.5 Determination of major and trace elements in the leachates from aqua regia and microwave digestion procedures

We used a Perkin-Elmer Model OPTIMA 3200RL inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES), equipped with a Perkin-Elmer AS-90 Plus autosampler. The following emission lines were used for each element that was determined (nm): Cd: 214.440 and 228.802; Co: 228.802 and 230.786; Cr: 205.560 and 267.716 Cu: 324.752 and 327.393; Pb: 220.353; Zn: 206.200 and 213.857; Ca: 315.887 and 317.933; Fe: 259.939 and 239.562; Al: 308.215; Mg: 279.077 and 285.213; As: 188.979 and 193.696; and Ni: 231.604. The quantification limits of the ICP-OES were 0.01 mg L⁻¹ for Cd, Co, Cr and Cu; 0.025 mg L⁻¹ for Zn; 0.02 mg L⁻¹ for Fe; 0.1 mg L⁻¹ for Ca, Mg and Ni; 0.2 mg L⁻¹ for Pb; 0.5 mg L⁻¹ for As and Al.

A Perkin-Elmer ELAN 6000 inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) equipped with a PerkinElmer AS-91 autosampler was used for the lowest trace element concentrations. Several element isotopes (^{111}Cd , ^{112}Cd and ^{114}Cd ; ^{59}Co ; ^{52}Cr and ^{53}Cr ; ^{63}Cu and ^{65}Cu ; ^{208}Pb ; ^{66}Zn , ^{67}Zn and ^{68}Zn ; ^{75}As ; and ^{60}Ni and ^{62}Ni) were measured to detect and control for possible isobaric or polyatomic interferences. In all measurements, Rh was used as an internal standard. The detection limits of the ICP-MS measurements were $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd, $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb, $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cu and Co, $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ for As, Ni and Zn and $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cr.

2.1.2.6 X-ray fluorescence

An automated AXIOS (Panalytical) wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometer equipped with an Rh X-ray tube and 4 kW power was used. The X-ray tube was operated at 36, 50 and 60 kV and 100, 72 and 60 mA, depending on the metal.

For the determination of major elements, fused samples were prepared by grinding the samples to a particle size of less than $60 \mu\text{m}$. Then, 0.3 g (dilution 1/20) for reference materials and materials or 0.15 g (dilution 1/40) for soils was mixed with a given amount of lithium tetraborate to achieve 6 g of final mixture. Five mg of lithium iodide was added to act as a surfactant, and the resulting mixture was smelted to 1120°C in an induction furnace for radiofrequency Perle'X-3 to form a 30 mm-diameter tablet.

Pressed pellets were prepared to determine trace elements. Samples were ground to a particle size of less than $60 \mu\text{m}$, and then 6 g were mixed with 2 mL of Elvacite[®] 2044 (n-butyl methacrylate polymer) solution (dissolved with acetone, 20%) as a cohesive material. The mixture was added to an aluminium tablet with a base of boric acid and was pressed in a Herzog hydraulic press at 200 kN for 60 s to form a 40 mm-diameter tablet.

2.1.2.7 Micro X-ray fluorescence

An EAGLE III energy-dispersive micro-X-ray fluorescence (μ XRF) spectrometer equipped with a Rh X-ray tube, 300 μ m monocapillary optics, a charged coupled device camera, and an 80-mm² Si (Li) detector was used. Surface scans of 0.5 cm² were performed under a vacuum with a data acquisition time of 150 s.

All samples were ground to a particle size lower than 50 μ m, and 0.05 g with 3 g of micropowdered C-wax (H₃₅C₁₇CONHC₂H₄NHCOC₁₇H₃₅, from Clariant) was used as a cohesive material. The mixture was pressed in a Herzog hydraulic press at 150 kN for 60 s to form a 40 mm diameter tablet.

2.1.2.8 Estimation of uncertainty

Procedures were firstly validated for their accuracy in the determination of trace elements in the two CRMs. The purpose of this step was also to investigate the extension of the applicability of the procedures. The mean values obtained from the replicate analysis of the CRMs using the different procedures were compared with the respective certified values. The number of replicates was four or higher, which is greater than the usual number of replicates in monitoring studies for environmental risk assessment. The relative uncertainty (u_c) was calculated for each metal-procedure combination as the sum of two contributions [28]:

$$u_c = \sqrt{u_{bias}^2 + u_{proc}^2} \quad (1)$$

where u_{bias} is the uncertainty of the bias, and u_{proc} is the uncertainty of the procedure, which is quantified from the relative standard deviation of the sample replicates analysed [29].

The uncertainty of the bias can be estimated by several approaches [28, 30]. In our case, u_{bias} (%) was calculated according to the following equation [28]:

$$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(C_{ref})^2} \quad (2)$$

where the term *bias* is the difference between the arithmetic mean of the replicates and the certified reference value, the term s_{bias} is the standard deviation of replicate analyses of the CRMs, n is the number of replicates, and the term $u(C_{ref})$ is the uncertainty component from the certified value.

For the comparison of results and the method validation, the product between the arithmetic mean and the corresponding u_c value enabled us to derive the confidence ranges.

2.1.3 Results and discussion

2.1.3.1 Validation of microwave-assisted total digestion and XRF

Table 1 shows the results obtained for those elements for which certified values were available with the two microwave procedures and XRF. The arithmetic mean value and the uncertainty are given. **Table 1** also shows the arithmetic means obtained for the determination of the major elements, which are compared with the additional information included in the materials certificate. The results from the μ XRF were not included in Table 1 as they had poor accuracy and high variability, as shown in **Table 2**.

Table 1. Validation of the XRF and microwave (MW)-assisted total digestion. Concentrations \pm uncertainty are expressed in mg kg⁻¹.

CRM 142R		CRM 143R						
	Certified value	XRF	MW_A	MW_B	Certified value	XRF	MW_A	MW_B
Mn	970 \pm 16	929 \pm 40	935 \pm 109	1003 \pm 99	904 \pm 13	852 \pm 49	884 \pm 21	941 \pm 40
Cd	0.34 \pm 0.04	n.d.	n.d.	0.3 \pm 0.1	71.8 \pm 1.2	56 \pm 12	70 \pm 2	74 \pm 2
Co	12.1 \pm 0.7	9 \pm 3	17 \pm 6	17 \pm 8	12.3 \pm 0.3	9 \pm 2	16 \pm 5	18 \pm 8
Cu	69.7 \pm 1.3	69 \pm 10	71 \pm 2	68 \pm 6	130.6 \pm 1.5	107 \pm 25	122 \pm 8	125 \pm 6
Ni	64.5 \pm 2.5	55 \pm 8	65 \pm 2	62 \pm 6	299 \pm 7	290 \pm 10	299 \pm 4	317 \pm 21
Pb	40.2 \pm 1.9	42 \pm 3	39 \pm 2	45 \pm 8	179.7 \pm 2.1	188 \pm 18	175 \pm 5	197 \pm 22
Zn	101 \pm 6*	93 \pm 10	88 \pm 12	101 \pm 8	1055 \pm 14	972 \pm 98	1065 \pm 13	1144 \pm 98
	Additional information				Additional information			
Al	39700	80900	24410	74400	89700	42740	24070	43130
Ca	67040	13200	4880	12500	17150	8330	7130	8830
Fe	17500	30500	17210	31950	19580	30500	23210	31750
Mg	9044	9830	2930	9810	7540	3770	920	3570

* Indicative value

Table 2. μ XRF values (mg kg^{-1} ; mean values (SD))

Metal	CRM 142R	CRM 143R
Al	167200 (740)	101380 (1350)
Ca	26860 (740)	26170 (1850)
Fe	64690 (1560)	64420 (2720)
Mg	15300 (1400)	6840 (600)
Mn	2000 (80)	1700 (80)
As	nd	nd
Cd	1550 (790)	500 (870)
Co	1050 (110)	1080 (110)
Cr	nd	1740 (50)
Cu	394 (14)	630 (120)
Ni	77 (73)	550 (80)
Pb	380 (120)	370 (130)
Zn	220 (20)	2170 (220)

nd: not detected

For instance, the estimated concentration of a few trace elements, such as Cd, was up to three-four orders of magnitude higher than the certificate value. For other metals, such as Co and Pb, the values obtained were generally one or two orders of magnitude higher, especially for the CRM 142R soil. Consequently, this technique cannot be recommended to analyse samples with a high intrinsic variability, such as environmental samples, and its use should be restricted to analyses of materials with a much lower variability.

Concerning MW procedures and XRF, the determination of major elements could not be properly validated as only additional information was available from both of the certified reference materials. Values obtained by XRF and MW_B were similar and systematically higher than those obtained with MW_A. This suggests that the results of XRF and MW_B were reliable. In addition, these results confirmed the need for using boric acid after HNO_3 +HF digestion. Its absence in MW_A may have been responsible

for the lower concentrations obtained, as boric acid restricts the formation of insoluble F complexes (mainly with Ca and Ba) and/or the inclusion of elements such as Al in Ca-F complexes [20].

The comparison with additional information from the certificates is merely speculative, especially considering the variety of methods used to determine the major elements. However, some conclusions can be drawn. With respect to CRM 142R, XRF and MW_B led to higher Al, Fe and Mg concentrations than those reported, with systematically lower Ca values. For CRM 143R, only the Fe concentration was higher than expected from the information on the certificate. These results confirm the need to have certified reference materials with the total concentration of major elements certified.

A comparison between the results obtained and the certified values for trace elements and Mn indicated that the three methods were valid, as their arithmetic means were not statistically different from the certified values, and all the confidence ranges based on the uncertainty values overlapped. Exceptions to this pattern were the cases of XRF and MW_A to determine Cd at CRM 142R, whereas the determination of Co by XRF could not be validated for accuracy.

Apart from these cases in which XRF could not be validated, the XRF mean results tended to be lower than those from microwave procedures for a number of metals, especially Cd, Co, and Ni. Although not statistically significant, this trend may suggest that there is a risk that XRF underestimates the concentrations of a few heavy metals in this type of environmental matrices. Therefore, although the three methods were generally validated for uncertainty, MW_B, which uses a mixture of $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$, can be recommended as the most reliable of the analyses for the total major and trace element content in environmental samples.

2.1.3.2 Validation of aqua regia extraction

Table 3 shows the results obtained from the application of the aqua regia (AR) procedure to the CRM 142R and CRM 143R soils (arithmetic mean and uncertainty), as well as the certified or indicative values.

This procedure was validated for all the metals analysed in the tested materials. The only problematic case was the determination of Cu in the CRM 142R soil, since the confidence ranges did not overlap. However, the concentration in the reference material was only indicative.

Table 3. Validation of the aqua regia (AR) procedure. Concentrations \pm uncertainty are expressed in mg kg^{-1} .

	CRM 142R		CRM 143 R	
	Certified value	AR	Certified value	AR
Mn	$800 \pm 50^*$	728 ± 70	858 ± 11	767 ± 85
Cd	0.25 ± 0.01	0.26 ± 0.04	72 ± 1.8	64 ± 7
Co	$10.2 \pm 0.6^*$	12 ± 2	$11.8 \pm 1^*$	10 ± 1
Cu	$69.8 \pm 1.0^*$	57 ± 11	$128 \pm 7^*$	107 ± 18
Ni	61.1 ± 1.5	55 ± 6	296 ± 4	261 ± 34
Pb	25.7 ± 1.6	26 ± 2	174 ± 5	153 ± 21
Zn	93.3 ± 2.7	87 ± 7	1063 ± 16	989 ± 82

* Indicative values

Beyond the validation exercise, it is interesting to compare the results obtained using the AR procedure and those obtained using methods to estimate the total content, specifically MW_B. In general, it was observed that the AR procedure gave a good estimation of the total content of many trace elements, as other authors had already suggested [6, 20]. Only the results for Pb and Mn were statistically lower for AR than for the MW_B, which is also in agreement with previous results [6]. This comparison will be extended in the following section.

2.1.3.3 Application of the XRF, microwave and aqua regia based methods for the analyses of environmental samples

Effect of particle size on the application of microwave procedures

As the validation step in the MW procedures was carried out with certified reference materials with a particle size of $40 \mu\text{m}$, instead of the 2 mm that is the usual particle

size of environmental samples to be analysed, it was decided to examine the effect of this factor due to the small sample intake of the MW digestions in soils other than the certified reference materials. Therefore, the results for soil samples with 2 mm particle size, ground to pass through a 40- μ m sieve, were compared after applying the MW_B as a previous step and before comparing the results obtained with the previously validated methods.

Table 4 summarizes the results for the four soils used in this study. It should be noted that Cr and As were not included in the previous validation study, as the CRMs did not have their concentration certified, but we have included their analyses in these contaminated soils due to their environmental relevance. Although, in general, the relative uncertainty was higher for the 2-mm samples, the t-test at a 95% confidence level showed that there were no statistically significant differences in the mean values due to the particle size. As this is a time-consuming sample pretreatment, especially when there is a large number of samples, it can be recommended that this stage is omitted.

Comparison of FRX, microwave and aqua regia based methods for analyses of environmental samples

Figures 1, 2a and **2b** show the results obtained by the FRX, microwave and aqua regia based methods to quantify the concentration of major (**Figure 1**) and trace elements (**Figures 2a** and **2b**).

Table 4. Effect of particle size in the quantification of major and trace elements by the MW_B (mean value \pm uncertainty; mg kg⁻¹).

	ALJ		S15		HUE		S9	
	40 μ m	2 mm	40 μ m	2 mm	40 μ m	2 mm	40 μ m	2 mm
Al	14300 \pm 100	14300 \pm 1600	19000 \pm 2000	17000 \pm 4000	24000 \pm 1000	22000 \pm 2000	42000 \pm 2000	43200 \pm 800
As	1210 \pm 40	1080 \pm 40	710 \pm 40	800 \pm 200	5300 \pm 100	7000 \pm 1000	34 \pm 4	37 \pm 8
Ca	11600 \pm 200	10300 \pm 700	18600 \pm 400	16000 \pm 4000	44000 \pm 2000	45000 \pm 5000	36000 \pm 2000	37000 \pm 3000
Fe	314000 \pm 3000	303000 \pm 7000	127000 \pm 7000	130000 \pm 30000	329000 \pm 7000	260000 \pm 20000	20300 \pm 800	20600 \pm 300
Mg	810 \pm 20	750 \pm 60	4400 \pm 400	3900 \pm 800	5800 \pm 100	5200 \pm 500	4200 \pm 200	4800 \pm 300
Cd	9 \pm 1	8 \pm 1	11000 \pm 1000	9800 \pm 1000	600 \pm 60	750 \pm 70	1.8 \pm 0.2	2.0 \pm 0.2
Co	160 \pm 70	140 \pm 60	300 \pm 100	300 \pm 100	300 \pm 100	200 \pm 100	12 \pm 5	12 \pm 5
Cr	27 \pm 1	22 \pm 1	66 \pm 4	70 \pm 30	290 \pm 10	270 \pm 30	58 \pm 1	71 \pm 9
Cu	1500 \pm 100	1260 \pm 90	16000 \pm 1000	14000 \pm 1000	35000 \pm 3000	42000 \pm 3000	32 \pm 2	53 \pm 4
Mn	77 \pm 5	73 \pm 5	17000 \pm 1000	13700 \pm 1000	670 \pm 50	400 \pm 30	280 \pm 20	290 \pm 20
Ni	30 \pm 2	22 \pm 2	150 \pm 10	150 \pm 10	59 \pm 5	78 \pm 6	25 \pm 2	28 \pm 2
Pb	10300 \pm 1500	13000 \pm 2000	80000 \pm 12000	120000 \pm 20000	39000 \pm 6000	51000 \pm 7000	32 \pm 5	39 \pm 6
Zn	3400 \pm 300	3300 \pm 300	280000 \pm 20000	290000 \pm 20000	44000 \pm 4000	36000 \pm 3000	140 \pm 10	130 \pm 10

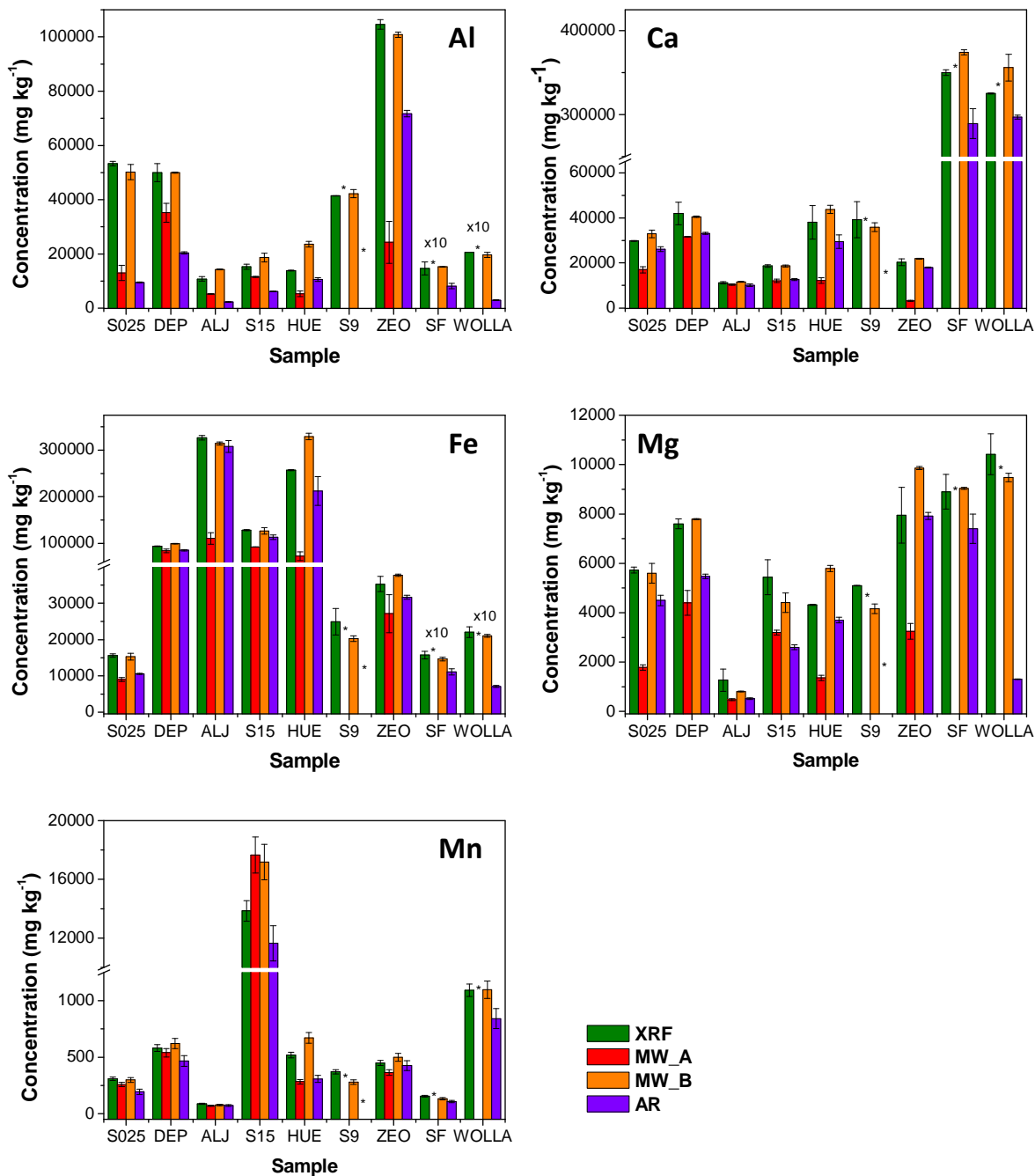


Figure 1. Comparison of XRF, MW (A and B) and AR digestion methods for the quantification of major elements in environmental samples. Each bar represents the mean value and the error bars the uncertainty. *S9 soil was only digested by MW_B and SF and WOLLA materials were only digested by MW_B and AR. ^ not detected. For some metals and samples the results were multiplied or divided by a factor (indicated on the bar) in order to be plotted on the same graph.

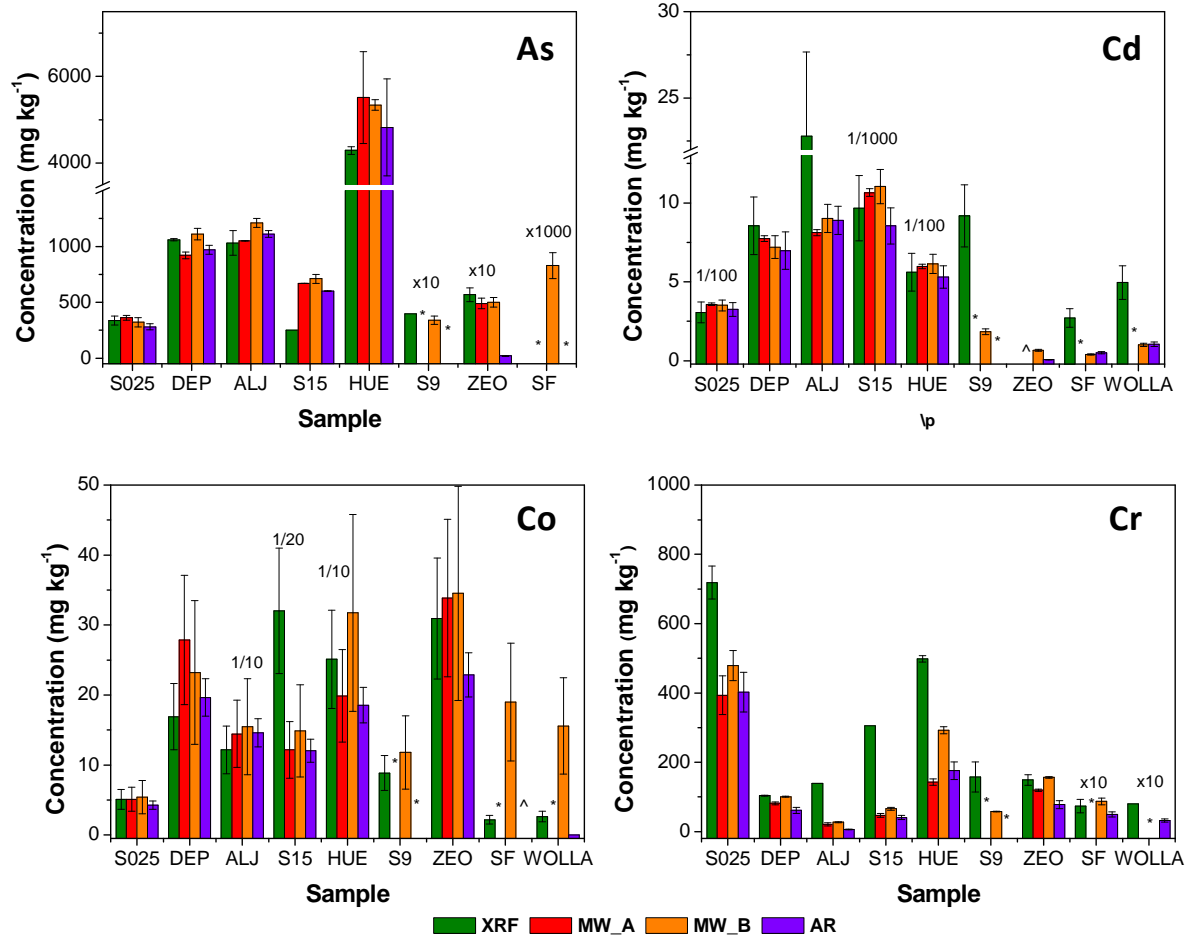


Figure 2a. Comparison of XRF, MW (A and B) and AR digestion methods for the quantification of trace elements (As, Cd, Co and Cr) in environmental samples. Each bar represents the mean value and the error bars the uncertainty. *S9 soil was only digested by MW_B and SF and WOLLA materials were only digested by MW_B and AR. ^ not detected. For some metals and samples the results were multiplied or divided by a factor (indicated on the bar) in order to be plotted on the same graph.

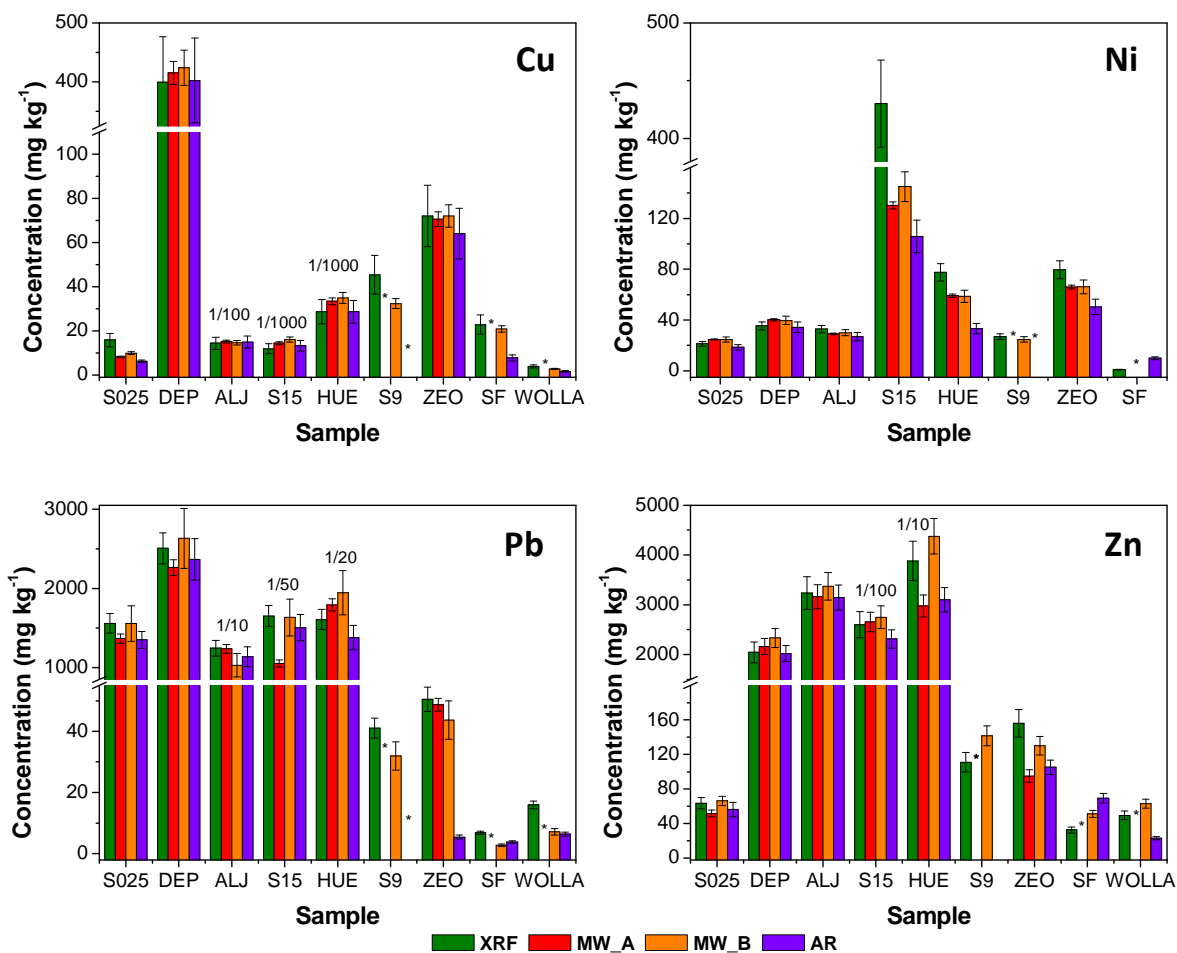


Figure 2b. Comparison of XRF, MW (A and B) and AR digestion methods for the quantification of trace elements (Cu, Ni, Pb and Zn) in environmental samples. Each bar represents the mean value and the error bars the uncertainty. *S9 soil was only digested by MW_B and SF and WOLLA materials were only digested by MW_B and AR. ^ not detected. For some metals and samples the results were multiplied or divided by a factor (indicated on the bar) in order to be plotted on the same graph.

The results on the determination of major elements (Al, Ca, Fe, Mg and Mn) generally agreed with those observed in the validation stage, in which the concentrations obtained with XRF and MW_B were similar, whereas the concentrations for MW_A were significantly lower, especially for Ca and Al. Therefore, the inclusion of a step with boric acid is again confirmed to be mandatory to prevent the formation of insoluble species, which is a process that affects the quantification of major elements. The AR procedure resulted in a systematic underestimation of the concentrations of major elements, although for a few samples the concentrations of Fe obtained could be considered a good estimation of total concentration. Therefore, the AR digestion cannot be recommended to estimate the total concentration of major elements in environmental samples.

The method had much less influence on the determination of trace elements than on the major elements, and the variability of the data usually prevented us from deducing statistically significant differences among the results obtained. In general, the same trends as those found in the validation step were also observed when the types of sample were extended to other environmental matrices. For instance, the concentrations obtained by XRF for Ni and, specially, Cd and Co differed from those obtained by the MW and AR digestion procedures. Some publications also found elevated values of Co in samples digested with HF, as was the case of SF and WOLLA [21, 31]. As in the validation step, occasionally the MW_A led to quantification of lower concentrations than MW_B, as can be seen for the trace elements in the majority of samples, with some exceptions such as Co in DEP and Pb in ZEO. Finally, and in accordance with the validation step, the concentrations obtained by AR were similar to those obtained with the procedures for estimating the total content, especially the MW-assisted digestion procedures. However, and as pointed out earlier, the AR could lead to an underestimation of the concentration of a few metals, such as Pb, Ni and Zn in the HUE soil and in the zeolitic material, or Zn in the wollastonite.

Figure 2a also shows the results for Cr and As, which were not included in the validation step. With respect to As, there were no statistically significant differences among the methods investigated, with two exceptions: the low XRF results for S15 and HUE samples, which could be due to the high Pb concentration in these samples that

affects As determination by XRF [10]; and the low AR result for the zeolitic material, which could be attributed to a potential loss of volatile elements when the AR procedure is applied [22]. The XRF results did not seem to be reliable for Cr, as this technique apparently overestimated the Cr concentration in many samples. The results for the three digestion-based procedures agreed with those for other metals. MW_B usually led to slightly higher Cr concentrations (as in the DEP, HUE, S15 and ZEO samples), whereas results from the AR were generally lower for all the environmental samples investigated. In turn, this is consistent with the limitation of the use of AR protocols for the quantification of this element, due to the formation of the chromyl chloride volatile form [32].

From the results obtained it can be concluded that; the determination of the total concentration of major and trace elements in environmental matrices is a topic that it is still far from resolved. Whereas the use of μ XRF should be completely disregarded, XRF results are reliable for major elements or for heavy metals that occur in the samples at high concentrations, but not enough for elements appearing at trace level, as under- or overestimations may occur for elements such as Co, Ni and Cd. Therefore, and although they are methods that are more time consuming than XRF, wet digestion procedures followed by atomic spectrometry (such as ICP-OES and ICP-MS) are preferred, especially microwave-assisted digestion with $\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{H}_3\text{BO}_3$, if both major and trace elements are the target analytes to be determined. Aqua regia extraction should be used only for a rapid, rough estimation of the total content of trace elements, if we accept that elements such as Cr, Ni or Pb can be easily underestimated. The choice of one method or another will depend on the environmental problem to be solved.

2.1.4 References

- [1] M.B. Arain, T.G. Kazi, M.K. Jamali, J.A. Baig, H.I. Afridi, N. Jalbani, R.A. Sarfraz, R.A., Comparison of different extraction approaches for heavy metal partitioning in sediment samples, *Pedosphere* 19 (2009) 476–485.
- [2] M. Jozic, T. Peer, H. Malissa, Rapid test methods for the field screening of heavy metals in soil samples, *Water Air Soil Poll.* 199 (2009) 291–300.
- [3] F. Garrido, V. Illera, C. Vizcayno, M.T. García-González, Regulating the mobility of Cd, Cu and Pb in an acid soil with amendments of phosphogypsum, sugar foam, and phosphoric rock, *Eur. J. Soil Sci.* 57 (2006) 95-105.
- [4] X. Querol, A. Alastuey, N. Moreno, E. Alvarez-Ayuso, A. García-Sánchez, J. Cama, C. Ayora, M. Simón, Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash, *Chemosphere* 62 (2006) 171–180.
- [5] M. Bettinelli, G.M. Beone, S. Spezia, C. Baffi, Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis, *Anal. Chim. Acta* 424 (2000) 289-296.
- [6] J. Sastre, A. Sahuquillo, M. Vidal, G. Rauret, Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction, *Anal. Chim. Acta* 462 (2002) 59–72.
- [7] J. Sneddon, C. Hardaway, K.K. Bobbadi, A.K. Reddy, Sample preparation of solid samples for metal determination by atomic spectroscopy—An overview and selected recent applications, *Appl. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 1–14.
- [8] D. Florian, R.M. Barnes, G. Knapp, Comparison of microwave-assisted acid leaching techniques for the determination of heavy metals in sediments, soils, and sludges, *J. Anal. Chem.* 362 (1998) 558–565.
- [9] A.K. Krishna, K.R. Mohan, N.N. Murthy, P.K. Govil, Comparative study of X-ray fluorescence and inductively coupled plasma optical emission spectrometry of heavy metals in the analysis of soil samples, *Atom. Spectrosc.* 29 (2008) 83-89.

- [10] L. Luo, B. Chu, Y. Li, T. Xu, X. Wang, J. Yuan, J. Sun, Y. Liu, Y. Bo, X. Zhan, S. Wang, L. Tang, Determination of Pb, As, Cd and trace elements in polluted soils near a lead–zinc mine using polarized X-ray fluorescence spectrometry and the characteristics of the elemental distribution in the area, *X-Ray Spectrom.* 41 (2012) 133–143.
- [11] V. Sandroni, C.M.M. Smith, Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 468 (2002) 335–344.
- [12] N.M. Hassan, P.E. Rasmussen, E. Dabek-Zlotorzynska, V. Celo, H. Chen, Analysis of environmental samples using microwave-assisted acid digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry: maximizing total element recoveries, *Water Air Soil Poll.* 178 (2007) 323–334.
- [13] EPA Method 3051, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, in: test methods for evaluating solid waste, Third edit., US Environmental Protection Agency, Washington DC (1995).
- [14] S. Öztan, R. Düring, Microwave assisted EDTA extraction—determination of pseudototal contents of distinct trace elements in solid environmental matrices, *Talanta* 99 (2012) 594–602.
- [15] R. Shirdam, Z. Modarres-Tehrani, F. Dastgoshadeh, Microwave assisted digestion of soil, sludge and sediment for determination of heavy metals with ICP-OES and FAAS, *Rasayan J. Chem.* 1 (2008) 928–920.
- [16] C.Y. Zhou, M.K. Wong, L.L. Koh, Y.C. Wee, Orthogonal array design for the optimization of closed-vessel microwave digestion parameters for the determination of trace metals in sediments, *Anal. Chim. Acta* 314 (1995) 121–130.
- [17] ASTM D5258-92, Standard practice for acid extraction of elements from sediments using closed vessel microwave heating, The American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1992).
- [18] EPA Method 3050B, Acid digestion of sediments, sludges, and soils, Third edit., US Environmental Protection Agency, Washington DC (1995).

- [19] EPA Method 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, in: test methods for evaluating solid waste, Third edit., US Environmental Protection Agency, Washington DC (1995).
- [20] S. Melaku, R. Dams, L. Moens, Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Microwave acid digestion versus aqua regia extraction, *Anal. Chim. Acta* 543 (2005) 117–123.
- [21] B. Marin, E.I.B. Chopin, B. Jupinet, D. Gauthier, Comparison of microwave assisted digestion procedures for total trace element content determination in calcareous soils, *Talanta* 77 (2008) 282–288.
- [22] ISO, Soil quality-Extraction of trace elements soluble in aqua regia, ISO 11466, Switzerland, 1995.
- [23] B. Charlton, A.S. Fisher, P. S. Goodall, M.W. Hinds, S. Lancaster, M. Salisbury, Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials, *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 1517-1560.
- [24] C. Wu, H. Tsai, K. Yang, J. Wen, How Reliable is X-ray fluorescence (XRF) measurement for different metals in soil contamination?, *Environ. Forensics* 13 (2012) 110-121.
- [25] G. Havrilla, Applications of X-ray microfluorescence to materials analysis, *X-Ray Spectrom.*, 26 (1997) 364-373.
- [26] M.D. Alba, P. Aparicio, J.M. Benítez, M.A. Castro, M. Díaz, M.M. Orta, Application of micro-X-ray fluorescence analysis for the characterization of industrial wastes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(2010) 2348–2352.
- [27] X. Querol, J. Umaña, F. Plana, A. Alastuey, A. López-Soler, A. Medinaceli, A. Valero, M. Domingo, E. García-Rojo, Synthesis of Na zeolites from fly ashes in a pilot plant scale. Examples of potential environmental application, *Fuel* 80 (2001) 857-865.
- [28] B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Second edit., Nordtest, Finland (2004).

- [29] A. Guevara-Riba, A. Sahuquillo, J.F. López-Sánchez, R. Rubio, Comparison of three strategies to evaluate uncertainty from in-house validation data. A case study: mercury determination in sediments, *Anal. Bioanal. Chem.* 385 (2006) 1298-1303.
- [30] S.L.R. Ellison, A. Williams, *Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Third ed., UK (2012).
- [31] P. Adamo, M. Arienzo, M.R. Bianco, F. Terribile, P. Violante, Heavy metal contamination of the soils used for stocking raw materials in the former ILVA iron steel industrial plant of Bagnoli (southern Italy), *Sci. Total Environ.* 295 (2002) 17–34.
- [32] B. J. Alloway, ed., *Heavy Metals in Soils*, New York (1995).

2.2 pH_{stat} vs. tests d'extracció simple per avaluar la lixiviació de metalls pesants i arsènic en mostres ambientals



Contents lists available at ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/aca

pH_{stat} vs. single extraction tests to evaluate heavy metals and arsenic leachability in environmental samples

A. Rigol*, J. Mateu, R. González-Núñez, G. Rauret, M. Vidal

Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 3a Planta, 08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 July 2008

Received in revised form 27 October 2008

Accepted 28 October 2008

Available online 5 November 2008

Keywords:

Leaching tests

pH_{stat} test

Soils

Sludges

Trace elements

Pollutant availability

ABSTRACT

Here we compared the pH_{stat} test, which examines the leachability of major elements (Ca, Mg, Al, Fe, and Mn), dissolved organic carbon, and trace elements (Cd, Zn, Cu, Pb, and As) in a wide pH range, with single extraction tests based on the use of mild extractants (calcium chloride, acetic acid or EDTA). For this purpose, we examined samples from a variety of environmental conditions (sludges, mineral soils, organic soils, and soils with particulate and/or soluble contamination). Extraction yields obtained with CaCl₂ (0.01 mol L⁻¹) and CH₃COOH (0.43 mol L⁻¹) correlated well with those from the pH_{stat} at the same pH ($r=0.98$ and 0.95 , respectively), while the use of EDTA (0.05 mol L⁻¹) led to systematically higher extraction yields than those quantified with the pH_{stat} at the same pH. However, the pH_{stat} test had three distinct advantages: (1) it revealed the relationship between the solubility of the main soil phases and pH; (2) it showed the variation in pollutant leachability due to changes in pH; and (3) it better predicted the maximum contaminant availability. Thus we propose that the pH_{stat} is the best laboratory tests to evaluate the contaminant leachability over a wide range of sample types (soil, sludge, and sediment).

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Estimating the availability of inorganic pollutants in contaminated environmental samples, such as soils and sludges, is a crucial step for assessing risk after a contamination event, and for waste management decision-making. The environmental impact of the contamination depends on the fraction that is reversibly incorporated in the solid matrix and available for remobilization.

Several analytical methods have been used to estimate pollutant leachability and availability using batch, column and flow cell methods [1]. In batch methods desorption isotherms are often constructed from the contaminated material by equilibrating the contaminated sample with a solution whose composition simulates the sorption/incorporation scenario. This approach is valuable when the main aims of the study are to establish the kinetics or the mechanisms involved in desorption–resorption processes [2]. However, desorption isotherms are highly dependent on the composition of the contact solution and normalized/harmonized methods for routine analyses are not yet available. A simpler approach is the use of extraction tests, which attempt to simulate the chemical reactions that modify the availability of pollutants in environmental samples. These procedures have led to established

methods for several operationally defined fractions including: water soluble, exchangeable extractable fractions, and extractable under acidic, chelating, oxidisable or reducible conditions [3]. Moreover, these approaches are increasingly accepted to provide complementary information to contamination maps for assessing the need for intervention. One drawback of single extractions is that little is learned about the mechanisms that control metal remobilization, and thus it is difficult to extrapolate results to other systems.

As pH is a key factor in regulating the sorption–desorption and leachability of trace metals in many types of contaminated materials [1,4], a pH_{stat} leaching test can be used to predict the availability of major and trace elements in environmental samples in a wide pH range [5]. Moreover, this approach may overcome, to a certain extent, the problems associated with operationally defined single extractions, partly because the extraction yields derived from these tests are also pH-controlled values. Evaluation of the dependence of leaching on pH has been recently introduced in waste management, both for research purposes and for the development of regulatory leaching tests [5,6]. Moreover, standardized protocols for pH-dependence leaching tests for waste materials have been developed or are under development in the European standardization organization (*Comité Européen de Normalisation*, CEN), as is the case of protocols CEN/TS 14429 [7] and prCEN/TS 14997 [8]. Although these leaching tests were not initially designed for soils, they can be used to develop end points for remediation of contam-

* Corresponding author. Tel.: +34 93 402 12 77; fax: +34 93 402 12 33.
E-mail address: annarigol@ub.edu (A. Rigol).

inated soils and environmental risk characterization, and prevent excessive remediation of soils beyond what is required for environmental protection [9].

Here we applied the pH_{stat} test to a set of sludges and soils of contrasting characteristics, including types of soil not yet examined under the pH_{stat} conditions (organic soils; soils with particulate contamination from a pyritic sludge). The goal was to study the leaching behaviour of major metals (Ca, Mg, Fe, Mn, and Al), dissolved organic carbon (DOC), and trace elements (Cd, Zn, Cu, Pb, and As). The data derived from this test were compared with those obtained by single extraction procedures of different nature, including those that use water soluble and exchangeable ($0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$; $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$), slightly acidic ($0.43 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$) and chelating agents ($0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$). Some of these procedures have been standardized in recent international exercises (e.g., in the framework of the *Standard, Measurement and Testing* programme) and have reference certified materials to ensure the quality of the extractions. Geochemical modelling from leaching data is beyond the scope of this study. Instead we focus on showing the capacity of the pH_{stat} test when applied to soils and we clarify the relationships between the single extraction tests and pH_{stat} test. Finally, we propose the most suitable method for measuring sample quality.

2. Experimental

2.1. Samples

Five mineral and organic soils and two sludges were used in this study. Four of the samples were taken in an agricultural area in the South of Spain affected by an accidental spill caused by a close mine exploitation (Aznalcóllar, Seville). These samples were: (1) pyritic sludge, which was the particulate contamination source; (2) a soil contaminated solely by the acidic waste waters and close to a marshland (DEP); (3) an acidic soil contaminated with both acidic waste waters and pyritic-sludge particles (RIB); and (4) a pH-neutral soil also contaminated by the mixed soluble–particulate source (QUE). The remaining samples were: a sewage sludge sample comprising a mixture of urban (80%) and industrial waste (20%), taken from a waste water treatment plant near Barcelona (Spain); an organic soil (ORG), from Macaulay Land Use Research Institute (Aberdeen, Scotland) at Thorter Hill, near the Glensauigh Research Station; and a mineral soil (CEEM) from Dornach (Switzerland), polluted by atmospheric deposition of emissions from a non-ferrous metal recycling plant. All samples were air-dried, disaggregated with a roller, sieved through a 2 mm, nylon mesh, and stored in bottles for soil characterization and further analyses.

Table 1 summarizes the main characteristics of the samples as well as the major and trace metal content. Samples were characterised for general properties, such as pH, cation exchange capacity (CEC) and particle size distribution [10], organic carbon (C_{org}) and carbonate content [11]. Major and trace element contents in sludge and soil samples were estimated from aqua regia extractions. For this, we followed the ISO 11466 procedure [12,13], and subsequent determinations in the extract by ICP-AES and ICP-MS. Two reference materials were analyzed in parallel to ensure the quality of the results obtained: a calcareous soil (BCR CRM 141R) and a sewage sludge of industrial origin (BCR CRM 146R).

2.2. pH titration test

The neutralization capacity of the samples was examined by a pH titration test, based on the pH001.0 pH Titration Pretest [9] and CEN/TS 15364 test [14]. First, the initial pH of each sample (2 g) was measured in deionized water (200 mL). Next, consecutive volumes

Table 1 Main sample characteristics and elemental composition of the samples (n.d.: not detected; n.a.: not analyzed).

Sample	Type of contamination ^a	pH	C_{org} (%)	CaCO_3 (%)	CEC (cmol _c kg ⁻¹)	Texture	Fe (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)	Ca (mg kg ⁻¹)	Mg (mg kg ⁻¹)	Al (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)
Pyritic sludge	P	2.5	0.4	n.d.	n.a.	n.a.	95,442	343	8,561	4,105	18,224	38	2,477	816	1,823	2,930
RIB	P+S	3.1	0.4	n.d.	8.4	Sandy loam	35,975	443	9,889	4,575	48,580	0.74	228	95	267	151
QUE	P+S	7.4	0.8	4.2	13.2	Loam	62,389	541	29,681	4,054	17,646	5.6	1,894	332	1,037	545
DEP	S	8.1	1.7	19.3	20.7	Clay	35,428	993	74,563	24,514	66,815	1.9	808	54	56	15
CEEM	S	7.4	2.0	0.2	22.5	Sandy loam	31,360	772	7,716	4,856	53,656	2.6	190	71	42	13
ORG	S	4.1	45.3	2.7	66.6	n.a.	3,336	29	1,216	848	3,482	1.8	99	20	312	3.1
Sewage sludge	S	7.5	32.3	6.4	34.9	n.a.	8,187	123	62,282	4,555	8,508	14	245	128	58	1.9

^a P: particulate; S: soluble.

of 100 μL of HNO_3 or NaOH were added, and the pH of the resulting suspension was measured after 20 min of stirring. The acid and base additions were repeated until the pH ranged from values of 2 to 12.

2.3. pH_{stat} leaching test

The pH_{stat} test is based on the CEN/TS 14429 test [7] and on the SR002.1 test and examines pollutant solubility release as a function of pH [9]. From the information provided by the pH titration test, the amount of HNO_3 (HCl , for the determination of the dis-

solved organic carbon, DOC) or NaOH required to obtain pH values between 2 and 12 in the final suspension was calculated for a minimum of ten extracts. A suitable amount of acid or base was added to 6 g of sample suspended in a given volume of deionized water to give a liquid–solid ratio of 10 mL g^{-1} . For characterization purposes, the samples were end-over-end extracted for seven days, which is the contact time proposed for samples with a particle size of $<2 \text{ mm}$ [9]. Following the liquid phase separation by centrifugation and filtration through $0.45 \mu\text{m}$, the final pH of the leachates was measured. The major and trace element content in

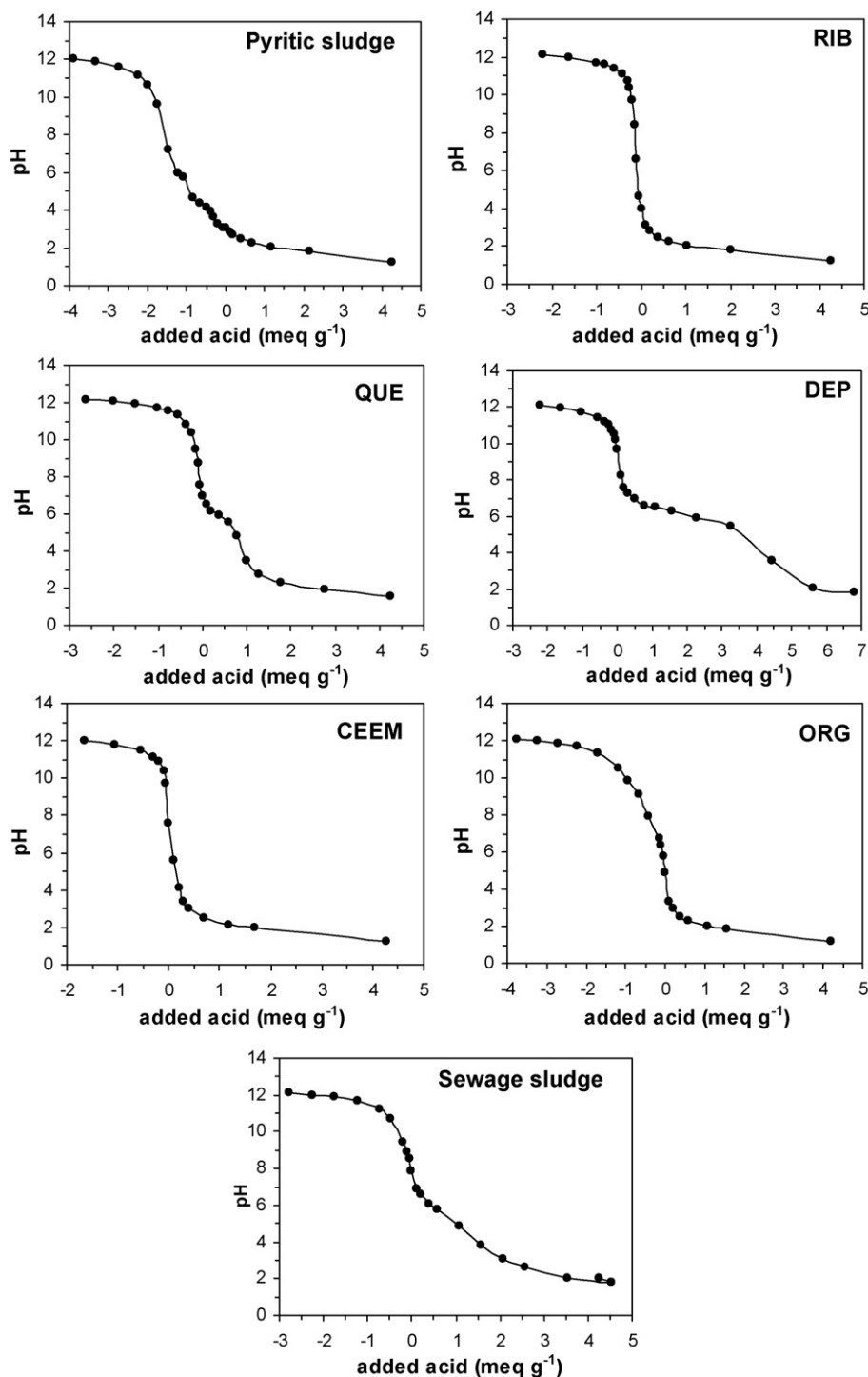


Fig. 1. pH pretest titration curves.

the leachates collected was determined by ICP-AES and ICP-MS, and the desorption yields of major and trace elements were calculated as the percentage of extracted element with respect to the content in each sample estimated from the aqua regia extraction.

2.4. Single extraction tests

The single extraction tests can be summarized as follows:

- Extractions with $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$. A 2.5 g sample was transferred to an extraction bottle with 25 mL of $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ solution. This mixture was shaken for 2 h at room temperature [15].
- Extractions with $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$. A 1 g sample was transferred to an extraction bottle with 40 mL of $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ solution. This mixture was shaken for 16 h at room temperature [16].
- Extractions with $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$. A 2.5 g sample was transferred to an extraction bottle with 25 mL of $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ solution. This mixture was shaken for 1 h at room temperature [17].
- Extractions with $0.43 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$. A 1 g sample was transferred to an extraction bottle with 40 mL of $0.43 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ solution. This mixture was shaken for 16 h at room temperature [17].

After end-over-end shaking at 30 rpm, the suspensions were centrifuged at room temperature ($3000 \times g$; 10 min). The supernatants were collected and stored in polyethylene vials at 4°C until analyzed. The desorption yields of trace elements were calculated using the same method as the pH_{stat} test. Blank extractions were performed in parallel for each single extraction using the same extracting solution and bottles, but without soil sample. In addition, one reference material (a sewage sludge-amended soil BCR CRM 483), which has certified values for $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ and $0.43 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ extractions and indicative values for $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ extraction, was used to verify the quality of the results obtained.

2.5. Determination of DOC in the extracts from the pH_{stat} test

The DOC in the extracts was analyzed by a Total Carbon Analyzer (TOC-5000, Shimadzu). Samples were acidified with HCl to pH 3 before measurements.

2.6. Determination of major and trace elements in the extracts

Major and trace elements were determined in the extracts derived from the pH_{stat} and single extraction tests using a PerkinElmer Model OPTIMA 3200RL ICP-AES equipped with a PerkinElmer AS-90 Plus autosampler. This equipment consisted of a radiofrequency source (working at 1150 W and a frequency

of 40 MHz), a cross-flow nebulizer, and an SCD (segmented-array charge coupled device) detector. The following emission lines were used for each element determined (nm)—Cd: 214.440 and 226.502; Cu: 324.752 and 327.393; Pb: 217.000 and 220.353; Zn: 206.200 and 213.857; Ca: 315.887 and 317.933; Mg: 279.077 and 285.213; K: 766.490; Na: 330.237.

A PerkinElmer Model ELAN 6000 ICP-MS, equipped with a PerkinElmer AS-91 autosampler, was used for the lowest Cd, Cu, Zn, As and Pb concentrations. Several element isotopes (^{75}As ; ^{111}Cd , ^{112}Cd and ^{114}Cd ; ^{63}Cu and ^{65}Cu ; ^{208}Pb ; ^{66}Zn , ^{67}Zn and ^{68}Zn) were measured to detect and control possible isobaric or polyatomic interferences. Hydride generation was used in the solutions containing high chloride concentration prior to As determination.

3. Results and discussion

3.1. Titration curves: neutralization capacity of the samples studied

The pH curves obtained from the pH titration test provided information on the neutralization capacity of the samples. This information is required to predict the impact of a contamination event when the pH of the contamination source differs from that of the sample. Main neutralization mechanisms are based on interchanging exchangeable bases against protons, and dissolution of carbonates and other phases [18]. When the acid or base neutralization capacity (ANC and BNC, meq. kg^{-1}) of the sample is overcome, carbonates, Fe and Al minerals can be easily solubilised. Fig. 1 plots the titration curves of pH vs. added acid (positive scale) or added base (negative scale) for the samples. Table 2 shows the initial pH and ANC at pH 4 (parameter often reported in the literature) at the experimental conditions of the pH titration test, and specific values of changes in pH when adding 1 and 2 meq. g^{-1} of HNO_3 and NaOH to the initial suspension.

The ANC values at pH 4 were positive or negative, depending on the initial pH of sample. In general, the ANC values were within the range of values reported in the literature [19–22], although those for the DEP soils at pH 4 (higher than $4000 \text{ meq. kg}^{-1}$) are among the highest reported. The negative value observed for the pyritic sludge, and the low values obtained for RIB and ORG soils indicate the acidic character of the samples (presence of pyritic sludge and absence of carbonates in the RIB soil; high content of organic acids in the ORG soil) and may mask ANC available in the sample [23].

The response of the pyritic sludge to the acid and base addition was controlled by the sulphide equilibria. Being an acidic sample, no significant change in the sample pH was noticed after adding HNO_3 . Although there was initially a significant neutralization capacity against the addition of 1 meq. g^{-1} NaOH, the addition of another meq. g^{-1} of NaOH resulted in the highest pH among the samples tested (5 pH units). The RIB soil showed a distinctive titration curve. Its initial pH was clearly acidic, and the change in pH after adding 1 meq. g^{-1} of HNO_3 was the smallest among the soils examined.

Table 2
Estimation of the sample neutralization capacity from changes in pH after acid and base addition.

	pH titration test		ΔpH (titration test)			
	Initial pH	ANC _{pH4} meq. kg^{-1}	1 $\text{meq. g}^{-1} \text{ HNO}_3$	2 $\text{meq. g}^{-1} \text{ HNO}_3$	1 $\text{meq. g}^{-1} \text{ NaOH}$	2 $\text{meq. g}^{-1} \text{ NaOH}$
Pyritic sludge	3.1	−426	−1.0	−1.3	2.6	7.6
RIB	4.0	0	−2.0	−2.2	7.7	8.0
QUE	6.9	902	−3.5	−4.7	4.8	5.1
DEP	9.7	4,139	−3.2	−3.6	2.1	2.4
CEEM	7.6	269	−5.4	−5.6 ^a	4.2	4.4 ^a
ORG	4.9	54	−2.9	−3.0 ^a	5.2	6.7
Sewage sludge	7.9	1,491	−3.1	−4.8	3.6	4.1

^a 1.7 meq. g^{-1} .

This soil had the lowest neutralization capacity to basic addition. Approximately, 0.2 mequiv. g⁻¹ of NaOH provoked an increase in the pH of 5.7 units, while 1 mequiv. g⁻¹ of NaOH increased the pH by 7.7 units, with minor increases in pH with further additions (Fig. 1).

The neutralization capacity of the DEP and, to a lesser degree QUE soils, was controlled by their high carbonate content, which affected the changes in pH after both base and acid additions. A two-plateau titration curve was observed for the two soils (Fig. 1).

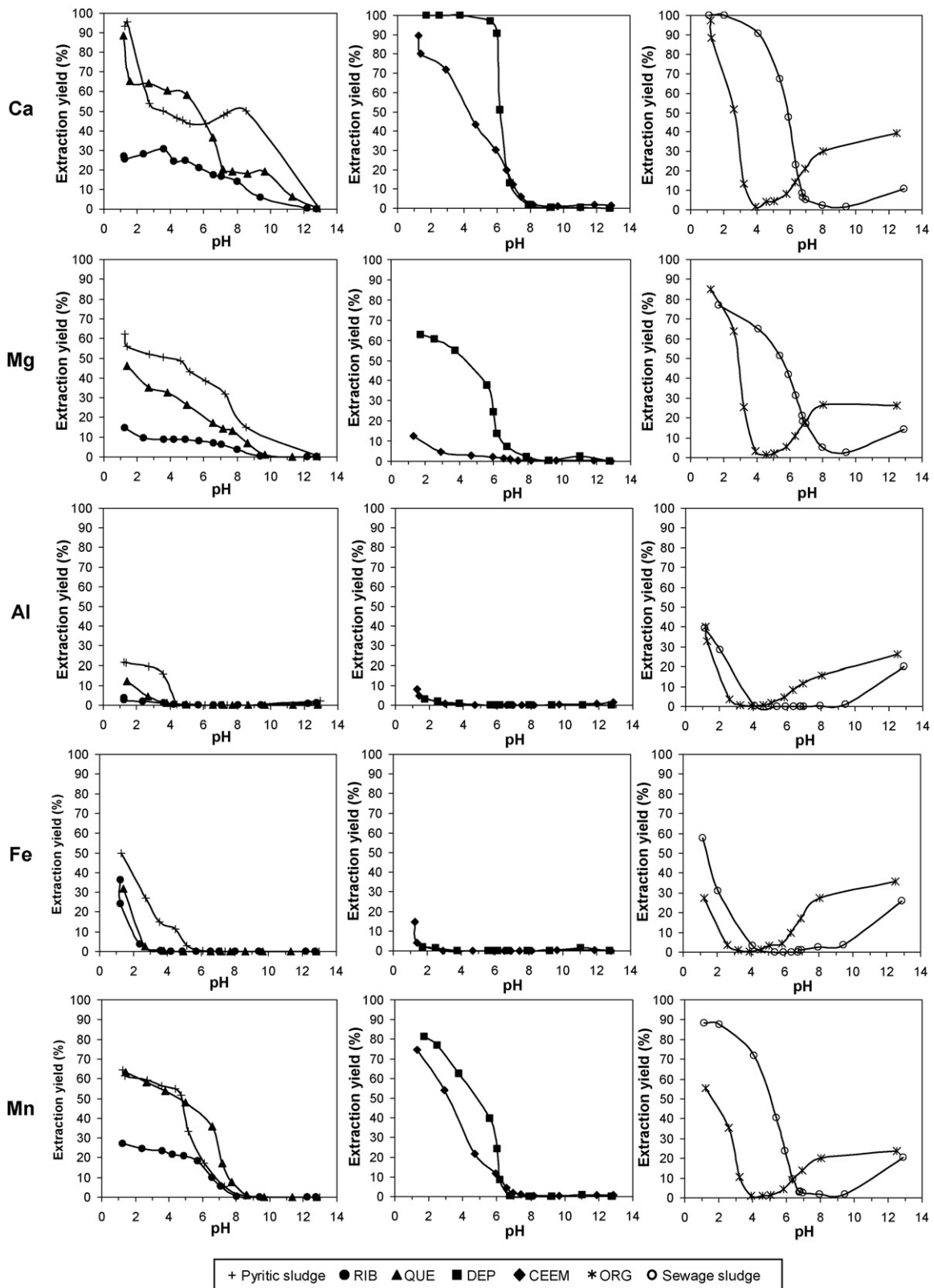


Fig. 2. pH_{Stat} curves of major elements (Ca, Mg, Al, Fe, and Mn).

A similar change in pH was observed for the two soils as a result of the addition of 1 mequiv. g^{-1} HNO_3 acid. However, the higher carbonate content in the DEP soil was responsible for a negligible additional change in pH after the addition of 2 mequiv. g^{-1} of HNO_3 and more than 4 mequiv. g^{-1} of HNO_3 were required to observe a decrease in pH below 6.

The absence of organic matter and carbonates in the CEEM soil caused a low neutralization capacity in this soil. After only 1 mequiv. g^{-1} of added acid and base, the suspension pH changed by around 4–5 units (the lowest neutralization capacity against acid addition), with negligible changes after additional amounts of HNO_3 or NaOH.

Due to its initial acidic character and the presence of organic acids, the ORG soil had a greater neutralization capacity with HNO_3 than NaOH additions. After the addition of almost 1 mequiv. g^{-1} of NaOH its pH increased more than 5 units, one of the highest among the samples tested, while the same amount of HNO_3 changed the pH by less than 2.9 units. The pH remained almost constant after one additional mequiv. g^{-1} of HNO_3 . Finally, the sewage sludge sample had a low neutralization capacity around its initial pH, as shown by the 3-unit change in pH after addition of 1 mequiv. g^{-1} of acid and base. Beyond this point, the changes in pH were minor, and the neutralization capacity of the sample increased, especially at basic pH. This pattern can be explained by the high organic matter and carbonate content of this sludge.

3.2. Extraction of organic matter, major, and trace elements by the pH_{stat} test

3.2.1. Extraction of major elements and organic matter

The pH_{stat} curves for major elements and DOC can quantify the soil phases that dissolve with changing pH. To illustrate this, Fig. 2 plots the extraction curves of Ca, Mg, Al, Fe and Mn, while Fig. 3 shows the DOC quantified in all the pH_{stat} extracts. Curves were grouped according to the type of sample: those having pyritic particulate contamination (pyritic sludge, RIB and QUE samples), the two mineral soils (DEP and CEEM), and the two samples with high organic matter content (ORG and sewage sludge).

The leaching curves of Ca and Mg were similar, although Mg had systematically lower extraction yields than Ca. The highest extraction yields were generally obtained at acid pH (over 90% for Ca in most samples), and they decreased to almost negligible values at basic pH. In the absence of calcite and dolomite in the pyritic sludge and RIB samples, the leaching of Ca and Mg was controlled by the dissolution of Ca- and Mg-bearing silicates, such as gypsum and chlorite [24]. Furthermore, the shape of the Ca and Mg curves in the DEP soil was a good example of solubilisation controlled by the carbonate phases, such as calcite [6]. On the contrary, in the ORG and sewage sludge samples the U-shaped curves indicated remobilization of Ca and Mg at basic pH, perhaps as a result of the chelating effect of organic acids, which are solubilised at this pH, as seen by the increase in the leaching of DOC with pH (see Fig. 3).

Aluminium was the major element with the lowest leaching rate. In general, its solubility pattern at acidic pH can be explained by the solubility behaviour of amorphous hydroxide and hydroxysilicate phases, such as gibbsite and albite, although at basic pH other hydroxide-silicate phases may affect the solubility of this element, thereby leading to a low but measurable amount of solubilised Al [25]. In the mineral samples, only significant extraction yields were obtained at acidic pH in those samples with particulate pyritic contamination, especially in the pyritic sludge itself. As observed for Ca and Mg, Al remobilization was also observed at basic pH in the organic samples.

The Fe leaching pattern differed from mineral to organic samples, and also depended on whether pyritic particles were present

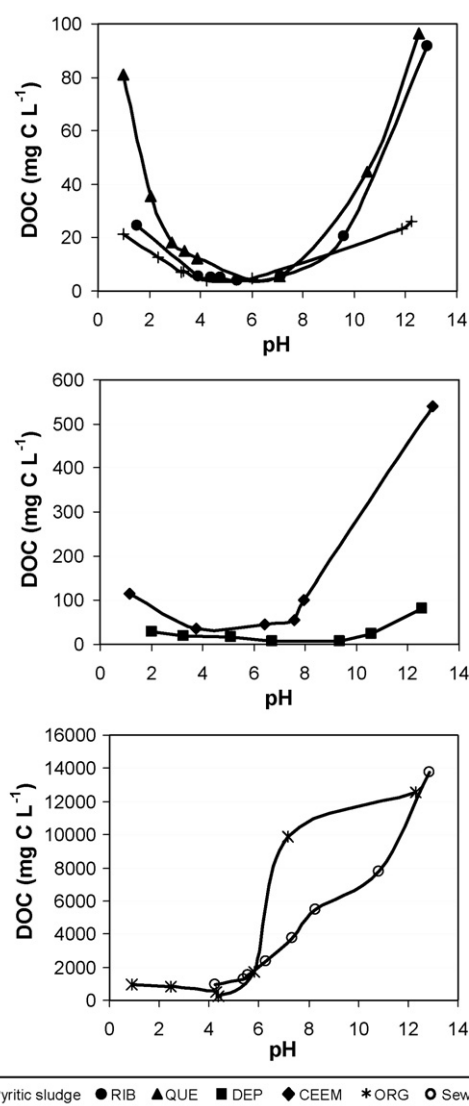


Fig. 3. pH_{stat} curves of dissolved organic carbon (DOC, $mg\ C\ L^{-1}$).

in the samples. Although the leaching pattern of Fe is associated with the solubility of Fe hydroxides, in the samples affected by the pyritic spill other phases controlled Fe solubility, and here Fe is an excellent index for the presence of pyritic particulates in the contaminated samples [24]. Furthermore, Fe forms strong chelates with organic acids [26], which was confirmed by extraction yields near 40% in the ORG soil at pH over 10. This is also consistent with the increase in DOC at this pH in the ORG soil. Manganese solubility was also highly dependent on pH. Its behaviour was quite similar among the mineral samples, with high extraction yields at acid pH and almost negligible remobilization at basic pH. The previously described effect of the organic acids at basic pH was also detected for this element.

Examination of the changes in the Mg, Mn, Fe, Al, and Ca concentrations from the initial stage to a given pH complements the analyses of the buffering phases in the samples. Table 3 shows the increases/decreases (positive and negative values) in Mg, Mn, Fe, Al, and Ca concentrations in the contact solutions, comparing initial and pH 4 scenarios. Calcium and Mg were confirmed as the main major elements involved in the response of the samples to acid addition, especially in the DEP, sewage sludge and QUE samples. In contrast, Fe had the highest concentration in the contact solution in

Table 3Changes in Mg, Mn, Fe, Al, and Ca concentration in the contact solution from the initial sample pH to pH 4 (n.d.: not detected; all units in mequiv. kg⁻¹).

Sample		Mg (mequiv. kg ⁻¹)	Mn (mequiv. kg ⁻¹)	Fe (mequiv. kg ⁻¹)	Al (mequiv. kg ⁻¹)	Ca (mequiv. kg ⁻¹)	Sum (mequiv. kg ⁻¹)
Pyritic sludge	Initial pH (3.2)	173	7.2	1,028	353	221	1,782
	pH 4	168	7.0	688	151	206	1,220
	Increase (+)/decrease (–)	–5	–0.2	–340	–202	–15	–562
RIB	Initial pH (3.6)	33.4	3.8	4.2	50	140	231
	pH 4	33.0	3.7	2.2	30	136	205
	Increase (+)/decrease (–)	–0.4	–0.08	–2.0	–20	–4	–26
QUE	Initial pH (7.0)	48	4	0.2	n.d.	312	364
	pH 4	108	10	6.2	19	885	1,028
	Increase (+)/decrease (–)	60	6	6.0	19	573	664
DEP	Initial pH (8.4)	122	0.07	0.8	0.3	142	265
	pH 4	1,063	21.6	2.3	44.4	3,851	4,982
	Increase (+)/decrease (–)	941	21.5	1.5	44.1	3,708	4,717
CEEM	Initial pH (7.4)	2	0.3	0.05	0.2	23	25
	pH 4	14	9.8	0.63	20.9	211	256
	Increase (+)/decrease (–)	12	9.5	0.58	20.7	188	231
ORG	Initial pH (3.9)	2.3	0.01	0.7	0.8	1.0	4.8
	pH 4	2.1	0.01	0.9	1.1	1.2	5.3
	Increase (+)/decrease (–)	–0.2	0	0.2	0.3	0.2	0.5
Sewage sludge	Initial pH (6.8)	82	0.1	0.6	0.3	274	357
	pH 4	242	3.2	13.8	5.0	2,807	3,071
	Increase (+)/decrease (–)	160	3.1	13.2	4.7	2,533	2,714

the pyritic sludge, thus confirming that the pyritic sulphides were the phases dissolved at acid pH. Consistent with the acid character of these soils, minor changes were observed in the RIB and ORG soils. Finally, there was excellent agreement between the sum of the positive or negative changes in the concentrations of the major elements and the ANC at pH 4 determined in the conditions of the pH_{stat} test (ANC = 0.95 (±0.07) × Sum; r = 0.98).

3.2.2. Extraction of trace elements

The extraction curves of trace elements as a function of pH depend not only on the various equilibria in which the element participates, but also on the soil or sludge phases that become soluble. Fig. 4 plots the extraction curves of Cd, Zn, Cu, Pb, and As. Curves were grouped again on the basis of the type of sample: those with pyritic particulate contamination (pyritic sludge, RIB, and QUE), the two mineral soils with soluble contamination (DEP and CEEM), and the two samples with high organic matter content (ORG and sewage sludge).

The leached concentrations of the trace elements showed strong pH dependence. The shape of the curves were in general consistent with leaching models based on surface complexation with Fe and Al (hydr)oxides in clay minerals, and carbonates in calcareous samples [27], and with the secondary role of organic acids in solubilising various metals at basic pH.

The shape of the leaching curves of Cd and Zn were similar. Cadmium extraction yields were in general higher, with the exception of the two sludges. The maximum leachability for the two metals was observed at pH below 4, which is consistent with the observation that at acid pH the solid surfaces are positively charged and metal sorption is not favoured. Extractability decreased to almost negligible values at neutral and basic pH. Thus, the potential increase in metal extractability (mainly for Zn) over pH 9 in the mineral samples, caused by the formation of soluble anionic hydroxyl complexes [4], was of minor significance (up to 2% in the DEP soil). Exceptions to this pattern were the organic samples, especially for Zn, since the dissolved organic matter maintained a fraction of metal in solution even at alkaline pH. Thus, in the ORG soil, the min-

imum leachability was observed at pH 4, to continuously increase until pH 8.

While a similar leaching pattern was observed at acid and neutral pH, Cu leaching curves at basic pH differed to those of Cd and Zn. The maximum leachability of Cu was observed at the lowest pH, and its extractability in the organic samples agreed with its specific binding to humic substances [26]. Significant extraction yields were measured at pH higher than 9, especially in the mineral soils with the contamination in soluble form. This pattern is consistent with previous findings on Cu speciation in soils, which show that the sorption of this metal is weak at low pH (although still significant, since Cu extraction yields were lower than 60% at pH 1.5). Because of competition for surface sites with protons and resulting repulsive charge, Cu sorption increases with increasing pH as a result of the more favourable surface charge of organic matter, clay and oxide minerals, and decreases again at basic pH because of inorganic and organic complexation of Cu in solution. This was more evident for Cu than for Zn and Cd because Cu shows higher affinity for humic acids and formation of carbonate and hydroxyl soluble complexes [27].

Lead was the metal with the lowest extraction yields, and thus the lowest reversible sorption. The affinity of lead to soluble organic compounds was confirmed by the leaching curves obtained in the organic samples. The curves for Pb, Zn and Cu, followed the increase in the DOC extraction at basic pH (Fig. 3). Significant extraction yields were observed only in the mineral samples at acid pH in the DEP and CEEM samples. At basic pH, although increases in the Pb extraction yields were detected in all mineral samples when pH was increased, they were always lower than 0.5% and thus of low environmental significance.

The leaching curves for As differed from those of the other heavy metals because it occurs mainly as arsenate in oxidized samples. The effect of pH on the surface complexation model based on the sorption at surface sites in Fe–Al oxides, clay and organic matter do not fully apply to this trace element. Arsenic showed a high leaching rate at basic pH because the surfaces are negatively charged above the point of zero charge (when the sorption of anions is less

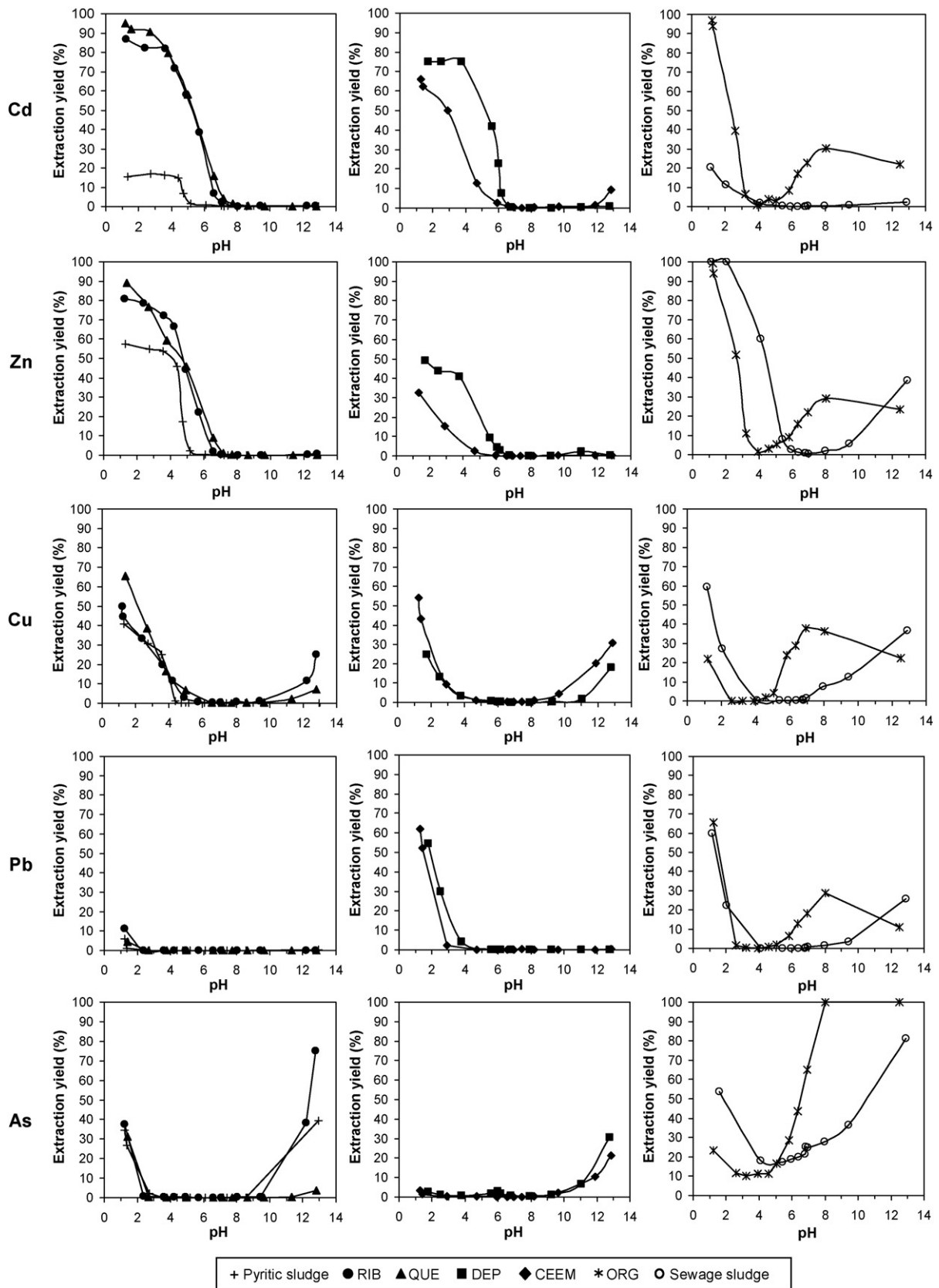


Fig. 4. pH_{stat} curves of trace elements (Cd, Zn, Cu, Pb, and As).

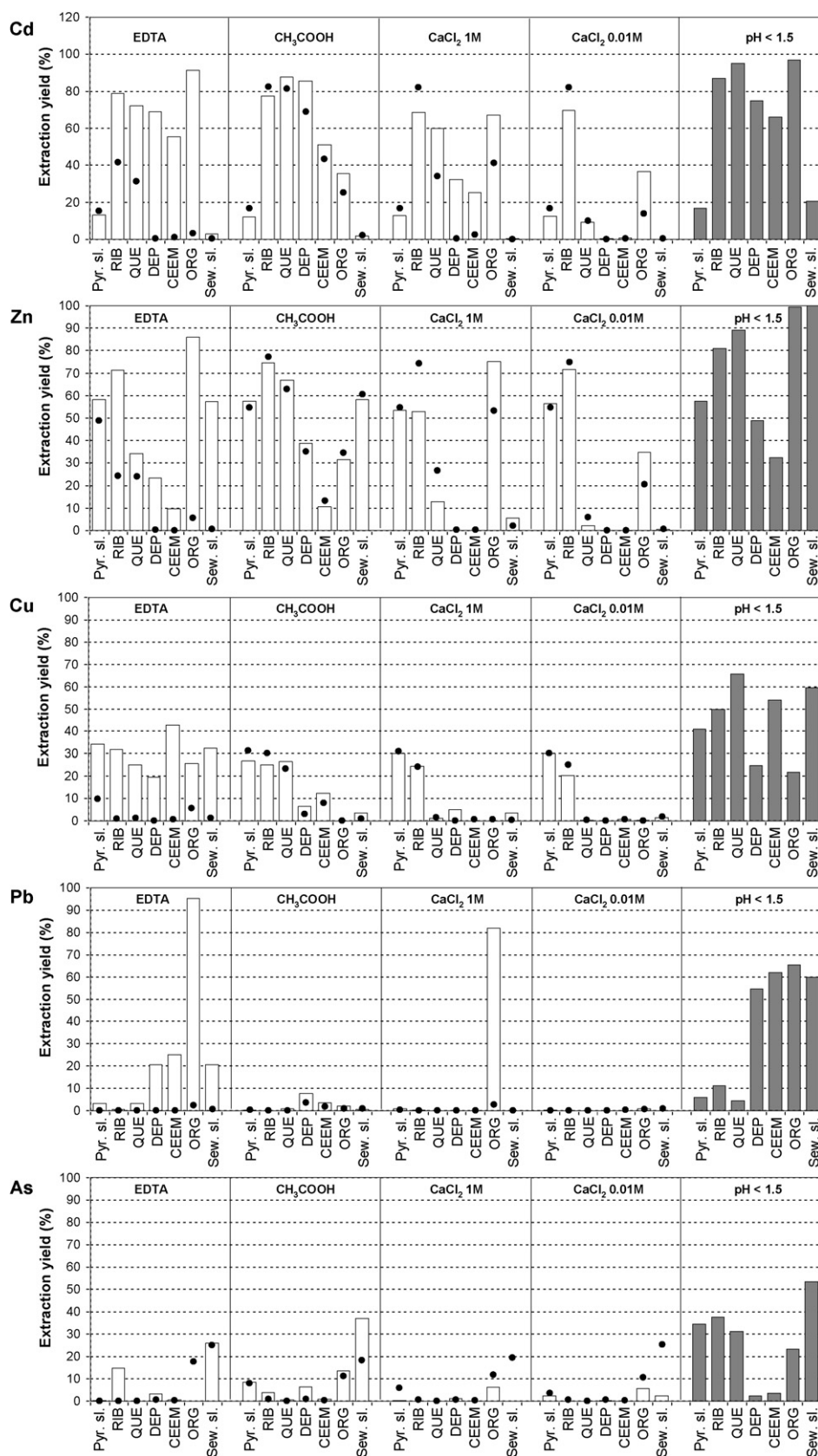


Fig. 5. Comparison between the extraction yields obtained with the pH_{stat} test (solid points), the single extraction tests (white bars), and at the lowest pH of the pH_{stat} test (grey bars).

Table 4
pH values of single extractions.

	Sample pH	CaCl ₂ 0.01 mol L ⁻¹	CaCl ₂ 1 mol L ⁻¹	CH ₃ COOH 0.43 mol L ⁻¹	EDTA 0.05 mol L ⁻¹
Pyritic sludge	2.5	2.8	2.5	2.4	4.1
RIB	3.1	3.1	3.2	2.7	5.6
QUE	7.4	7.6	7.1	4.1	7.2
DEP	8.1	6.8	6.1	3.4	6.1
CEEM	7.4	7.1	6.0	3.2	6.5
ORG	4.1	3.1	2.6	2.9	5.1
Sewage sludge	7.5	7.0	6.1	4.1	7.0

favourable) [28]. This finding was made for all the samples examined, especially the ORG soils, which showed As extraction yields near to 100% at pH over 7. The leaching pattern of As at acid pH depended on the samples examined and the soil phases solubilised in each case. For instance, a distinctive pattern in the mineral samples with soluble contamination was detected with respect to the samples from the accidental spill of pyritic sludge. The increase in the As leaching rate at acid pH in the latter samples is attributed to the solubilisation of the sludge itself and related minerals (e.g., As-jarosite [24]), rather than to the variation of the surface charge as a function of pH.

3.3. Comparison of single extractions and pH_{stat} test

Fig. 5 plots the extraction yields of trace elements obtained from the application of the single extractions, which were compared with the extraction yields obtained from the application of the pH_{stat} test at the same pH of the single extractions (Table 4). To complete the comparison, the extraction yield obtained with the pH_{stat} test at its lowest pH (always <2) is also given in Fig. 4.

Extraction yields from 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ and 0.43 mol L⁻¹ CH₃COOH showed excellent agreement with those obtained from the pH_{stat} leaching test at the same pH, despite the different experimental conditions (i.e., shaking time; volume/mass ratios) applied in the leaching tests. Correlations between the extraction yields of all trace elements in all samples were:

$$\%pH_{stat} = 0.95(\pm 0.03) \times \%0.43 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH} - 0.9(\pm 1.2)$$

$$(r = 0.98; n = 35)$$

$$\%pH_{stat} = 0.98(\pm 0.06) \times \%0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 0.8(\pm 1.3)$$

$$(r = 0.95; n = 35)$$

These excellent correlations confirmed that in the 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ extraction, which took place at a pH close to the sample pH, the exchangeable mechanism was not significant, and that the extraction with CH₃COOH was based purely on pH, the chelating effect of the acetate being of minor significance.

With respect to the extraction with 1 mol L⁻¹ CaCl₂, there was lower agreement between the single and pH_{stat} extractions. While for Cu and Pb there was good agreement (without the outstanding exception of Pb in the ORG soil, the correlation was % pH_{stat} = 1.02 (±0.05) × % 1 mol L⁻¹ CaCl₂ - 0.6 (±0.6); r = 0.98; n = 13, for Zn and especially for Cd the agreement depended on the samples. When the pH values of the CaCl₂ 1 mol L⁻¹ extraction were close to the initial pH of the samples (pyritic sludge and RIB), the values from pH_{stat} were in general higher. When the pH of the single extraction was much lower than the sample pH (up to 2 units in the DEP soil), the extraction yields tended to be higher than those for the pH_{stat}. Specifically for Cd, in addition to cationic exchange mechanisms, the chelating role of the chlorides led to higher extraction yields with the single extraction technique in most samples, with the exception of the acid samples affected by the pyritic sludge. For As, although these three single extractions led to similar extractability values as the pH_{stat}, the leachability of As was

favoured in the organic samples by the experimental conditions of the pH_{stat}, as evidenced by comparison with the 1 mol L⁻¹ CaCl₂ extraction.

As expected, EDTA was the only single-extraction test that led to systematically higher extraction yields than those obtained from the application of the pH_{stat} test at the same pH, with a few exceptions for As. This observation confirms that the high extraction yields often associated with the use of EDTA are not solely due to the pH but to its chelating capacity [4]. Given that the use of the EDTA extraction has often been associated with the quantification of the maximum availability of an inorganic pollutant, it is of interest to compare the EDTA extraction yields with those from the lowest pH (around 1.5) in the pH_{stat} test. This pH point had higher extraction yields for all the trace elements and samples examined than when using EDTA, with the exception of only Cu and Pb in the ORG soil. However, for these samples the maximum leachability was not always obtained at acid pH, as was the case of Cu in the ORG soil, for which the maximum leachability was measured at pH 7 (around 40%), higher than the extraction yield obtained with EDTA. This also applied to As, whose highest leachability was not always obtained at acid pH because of its anion character. However, the comparison at acid pH confirmed that the As extraction yields from pH_{stat} were always higher than those for EDTA, although the maximum As extractability was measured at pH over 10 in all samples.

A few tests are currently applied to specifically estimate the maximum leachability of cationic inorganic pollutants (i.e., tests with 0.05 mol L⁻¹ EDTA, or 0.43 mol L⁻¹ HNO₃). However, the resulting pH of these tests is rarely lower than the lowest pH considered in the pH_{stat} test. The leaching curves obtained here show that, in some cases, the extraction yields did not increase significantly when decreasing the pH below 3–4, as observed for Cd and Zn. However, an extra point (around pH 0.5) could be considered to complete the pH_{stat} leaching curve, especially for those pollutants that still show significant sorption at pH ~2. The extra data point would also assure that pollutant extractability is examined over a wide and representative pH range for environmental samples. In addition the extra data point would provide information on the maximum pollutant leachability, which may be relevant for certain risk assessments.

4. Conclusions

Although the pH_{stat} test may not be representative of in situ conditions, our results confirm that this batch test is a powerful laboratory tool for the characterization of environmental samples. It provides information on their neutralization capacity and the soil phases involved in metal interaction, and it estimates the trace metal remobilization in a wide pH range, since metal release can be explained by proton-induced desorption and dissolution reactions. The pH_{stat} test is sensitive not only to the pollutant, but also to the sample nature and source of contamination. When comparing data at the same pH, and with the exception of the EDTA test, the extraction yields from the pH_{stat} test reasonably matched those from the single extraction tests. In contrast to common sin-

gle extraction tests, which often have limitations for application to non-cationic pollutants, the pH_{stat} test provides information on the maximum leachability of cationic and anionic pollutants.

A pH_{stat} leaching test based on CEN/TS 14429 is an inexpensive and readily applicable test and does not call for specific equipment to control pH, as in the prCEN/TS 14997 protocol. Thus, the pH_{stat} test is recommended when a prediction of the fraction of labile pollutant is required over a wide pH range. The pH_{stat} test easily complements and enhances the information derived from the use of common single extractions, and from other tests addressed to estimate the maximum leachability of inorganic pollutants.

Acknowledgements

This research was funded by the Spanish Government (CICYT, contracts PPO2002-00264 and CTM2005-03847; Secretaría General para la Prevención de la Contaminación y el Cambio Climático del Ministerio de Medio Ambiente, contracts 1.2-193/2005/3-B; 240/2006/2-1.2, and A498/2007/2-01.2).

References

- [1] O. Sukreeyapongse, P.E. Holm, B.W. Strobel, S. Panichsakpatana, J. Magid, H.C. Bruun Hansen, *J. Environ. Qual.* 31 (2002) 1901.
- [2] R.N.J. Comans, M. Haller, P. De Preter, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 433.
- [3] A.M. Ure, *Sci. Total Environ.* 178 (1996) 3.
- [4] H.A. van der Sloot, R.N.J. Comans, O. Hjelmar, *Sci. Total Environ.* 178 (1996) 111.
- [5] J.L.T. Hage, E. Mulder, *Waste Manage.* 24 (2004) 165.
- [6] J.J. Dijkstra, H.A. van der Sloot, R.N.J. Comans, *Appl. Geochem.* 21 (2006) 335.
- [7] CEN/TS 14429. Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Influence of pH on leaching with initial acid/base addition, 2005.
- [8] prCEN/TS 14997. Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Influence of pH on leaching with continuous pH-control (under development), 2006.
- [9] D.S. Kosson, H.A. van der Sloot, F. Sanchez, A.C. Garrabrants, *Environ. Eng. Sci.* 19 (2002) 159.
- [10] MAPA, *Métodos Oficiales de Análisis*. Servicio de publicaciones, Madrid, vol. 3, 1994, p. 205.
- [11] ISO - Soil quality. Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis), ISO 10694, 1995.
- [12] ISO - Soil quality. Extraction of trace elements soluble in aqua regia, ISO 11466, 1995.
- [13] J. Sastre, A. Sahuquillo, M. Vidal, G. Rauret, *Anal. Chim. Acta* 462 (2002) 59.
- [14] CEN/TC 292, CEN/TS 15364. Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Acid and base neutralization capacity test, 2006.
- [15] V.J.G. Houba, E.J.M. Temminghoff, G.A. Gaishorst, W. van Wark, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31 (2000) 1299.
- [16] A. Rigol, M. Vidal, G. Rauret, C.A. Shand, M.V. Cheshire, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 663.
- [17] Ph. Quevauviller, G. Rauret, A. Ure, J. Bacon, H. Muntau, Report EUR 17127 EN, European Commission, Brussels, 1997.
- [18] S. Van Herreweghe, R. Swennen, V. Cappuyns, C. Vandecasteele, *J. Geochem. Explor.* 76 (2002) 113.
- [19] A. Paschke, R. Wennrich, P. Morgenstern, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 27 (1999) 223.
- [20] H.E. Gäbler, *J. Geochem. Explor.* 58 (1997) 185.
- [21] V. Cappuyns, R. Swennen, J. Verhulst, *Sci. Total Environ.* 333 (2004) 233.
- [22] V. Cappuyns, R. Swennen, *Appl. Geochem.* 20 (2005) 1169.
- [23] P.A. Weber, J.E. Thomas, W.M. Skinner, R.St.C. Smart, *Appl. Geochem.* 19 (2004) 687.
- [24] J. Sastre, E. Hernández, R. Rodríguez, X. Alcobé, M. Vidal, G. Rauret, *Sci. Total Environ.* 329 (2004) 261.
- [25] J.A. Meima, R.N.J. Comans, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 1269.
- [26] C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, W.H. van Riemsdijk, E. Tipping, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 958.
- [27] J.J. Dijkstra, J.C.L. Meeussen, R.N.J. Comans, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4390.
- [28] V. Cappuyns, S. Van Herreweghe, R. Swennen, R. Ottenburgs, J. Deckers, *Sci. Total Environ.* 295 (2002) 217.

**2.3 Establiment d'una metodologia de
laboratori per a la selecció de materials per la
immobilització de metalls pesants en sòls
contaminats**

2.3.1 Remediació de sòls contaminats amb metalls amb l'addició de materials-part I: Caracterització i viabilitat d'estudis per a la selecció de materials de residus no perillosos i silicats



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

Remediation of metal-contaminated soils with the addition of materials – Part I: Characterization and viability studies for the selection of non-hazardous waste materials and silicates

R. González-Núñez^a, M.D. Alba^b, M.M. Orta^b, M. Vidal^a, A. Rigol^{a,*}

^a *Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 3a Planta, E-08028 Barcelona, Spain*

^b *Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Universidad de Sevilla, Av. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain*

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 May 2011

Received in revised form 19 September 2011

Accepted 20 September 2011

Available online 22 October 2011

Keywords:

Contaminated soils

Metals

Immobilization

Sugar foam

Bentonites

Fly ashes

ABSTRACT

Contamination episodes in soils require interventions to attenuate their impact. These actions are often based on the addition of materials to increase contaminant retention in the soil and to dilute the contaminant concentration. Here, non-hazardous wastes (such as sugar foam, fly ash and a material produced by the zeolitization of fly ash) and silicates (including bentonites) were tested and fully characterized in the laboratory to select suitable materials for remediating metal-contaminated soils. Data from X-ray fluorescence (XRF), N₂ adsorption/desorption isotherms, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM–EDX) analyses revealed the chemical composition, specific surface area and the phases appearing in the materials. A pH titration test allowed the calculation of their acid neutralization capacity (ANC). The metal sorption and desorption capacities of the waste materials and silicates were also estimated. Sugar foam, fly ash and the zeolitic material were the best candidate materials. Sugar foam was selected because of its high ANC (17 000 meq kg⁻¹), and the others were selected because of their larger distribution coefficients and lower sorption reversibilities than those predicted in the contaminated soils.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Metals present in contaminated soils are not degraded by natural processes, and remediation approaches, such as natural attenuation, have limited efficiency. Thus, active intervention is often required to remediate metal-contaminated soils (Scholz and Schnabel, 2006). Various in situ and ex situ approaches have been used to mitigate the impact of metals in soils, including excavation, solidification, stabilization, soil washing, electroremediation and phytoremediation (Mulligan et al., 2001; Moutsatsou et al., 2006; Doumett et al., 2008; Kumpiene et al., 2008). The enhancement of chemical immobilization by the addition of soil amendments is increasingly seen as a valuable alternative strategy for a wide range of contaminated sites. Although changes in the total concentration of metals are only partially achieved by dilution, chemical immobilization decreases metal availability in soils, mostly by precipitation or metal sorption (Brown et al., 2005). Chemical immobilization thus restricts the transport of metals to deeper soil layers, groundwater or the trophic chain (Querol et al., 2006).

Recent approaches include the use of industrial waste by-products with a potentially high metal sorption capacity (Lombi et al.,

2002). The reuse of non-hazardous, industrial waste in soil remediation strategies may also reduce the need for waste disposal. Among non-hazardous wastes, sugar foam, which is the sugar-manufacturing residue that remains after beet juice is made, has been reported to be a candidate material for soil remediation because it is rich in fine-grained calcium carbonate and organic matter (Garrido et al., 2006; Moraza et al., 2006; Rodríguez-Jordá et al., 2010). Other soil amendments, such as phosphorus-, iron- or manganese-rich materials, zeolites and silicates, are also candidate materials because they can modify the pH of the soil and they might bind metals in forms without a rapid equilibrium with the soil solution, thus leading to a longer lasting remediation effect (Hamon et al., 2002; Moreno et al., 2001). Among these, clay minerals have higher sorption capacities than the other materials due to their large surface area, high cation exchange capacity and the hydration and dehydration of their interlaminar surface (Brady and Weil, 2008).

The heterogeneous composition of industrial waste materials and silicates necessitates characterizing the candidate soil amendments in the laboratory in order to select correctly the most suitable materials for the remediation of a target contaminated soil. The characterization of the materials includes a four-step approach based on clarifying the structure and phases forming the material, quantifying the acid neutralization capacity, the metal sorption capacity of

* Corresponding author. Tel.: +34 93 402 1277; fax: +34 93 402 1233.

E-mail address: annarigol@ub.edu (A. Rigol).

the materials and the reversibility of the sorption process. This complete approach has not been followed in previous studies, in which materials were partially characterized before or after being used, mainly examining changes in the leaching pattern after added to the soils (Lombi et al., 2002; Moraza et al., 2006; Rodríguez-Jordá et al., 2010). Thus, here we propose the systematic characterization for a set of candidate materials before being used to remediate metal-contaminated soils. The tested materials include wastes (such as sugar foam, fly ash and a material produced by the zeolitization of fly ash) and silicates (including bentonites) in the context of the remediation of two soils with high metal concentration, contrasting properties and different sources of contamination. The aim is to design a protocol to select materials to immobilize metals, which permits potential soil reuse for industrial activities after the remediation, as the agricultural use for these soils is completely discarded even after the remediation action. Therefore, secondary effects of the remediation (i.e., possible material toxicity and mobility) are not considered in the present work.

2. Materials and methods

2.1. Samples

Two soils and seven materials were used in this study. All of the samples were air-dried, sieved through 2-mm mesh and homogenized on a roller table before the experiments and analyses.

The contaminated soils were a mineral soil from Huelva (Spain) that was affected by metal-containing wastewaters (HUE), and a soil from Aljaraque (Spain) that was affected by mining activities, including the incorporation of arsenopyritic sludges and acidic wastewaters (ALJ).

The following materials were tested.

- Sugar foam (SF) supplied by the sugar producer Azucarera Ebro S.L. (Spain).
- Wollastonite silicate (Wolla) from Explotación Minera de Aroche (Huelva, Spain).
- MX-80 and FEBEX bentonites, which are materials widely tested internationally as candidates for barriers at deep geological repositories. FEBEX bentonite came from a deposit in Cortijo de Archidona (Almería, Spain).
- Zamora bentonite (ZamBent) came from a deposit in Zamora (Spain).
- Zeolitic material (Zeo) came from the zeolitization of fly ash at a thermal power station in Narcea (Spain) (Querol et al., 2001).

- Fly ashes (FAs) originated from the combustion of industrial waste and were supplied by Hidrocarbónica Energía (Spain).

2.2. Main sample parameters

The methods used to characterize the soil and materials and to perform the structural analyses are described in the [Supplementary material](#). The water-soluble element content was quantified for both soils and for a few materials by obtaining water extracts after equilibrating a known amount of the soil or material with Milli-Q water, using a liquid–solid ratio of 10 mL g⁻¹ (DIN, 1984). The final suspension was shaken at 30 rpm for 16 h at room temperature, centrifuged, and the water extract was filtered and kept at 4 °C before the analyses.

Tables 1 and S1 summarize the main soil and material characteristics. HUE soil had a slightly acidic pH, low organic matter content, low cation exchange capacity (CEC), medium carbonate content (10%) and a loamy sand texture (85.9% sand and 6.8% clay with respect to the mineral matter content). ALJ soil had an acidic pH, low CEC and carbonate content and a loam texture (34.2% sand and 18.2% clay with respect to the mineral matter content). The total organic carbon (TOC) content was low in the materials, whereas their pH values ranged from 7.6 (MX-80) to 11.7 (FA). The CECs were much higher for clays and zeolitic materials. Carbonates were the predominant phase in the sugar foam, 89%, and were also significant in the wollastonite silicate, 30%.

2.3. pH titration test

The neutralization capacity of the samples was examined by a pH titration test (Kosson et al., 2002; CEN/TS, 2006). First, the initial pH of each sample (2 g) was measured in deionized water (200 mL). Then, after consecutive additions of 100 µL of HNO₃ or NaOH, the pH of the suspension was measured after 20 min of stirring. The acid and base addition was repeated until the pH range of 2–12 was covered.

2.4. Sorption–desorption experiments in materials

2.4.1. Determination of the solid–liquid distribution coefficients

Batch sorption experiments were used to obtain the K_d of the target metals in the materials using as contact solution the soil water extract obtained as described in Section 2.2. Two grams (m) of the material were equilibrated with 20 mL (V) of soil water extract. The suspensions were shaken at 30 rpm for 16 h at room

Table 1
Main sample characteristics (mean values (SD); $n = 3$).

Sample	pH	CEC (cmol _c kg ⁻¹)	TOC (%)	CaCO ₃ (%)	Fe (mg kg ⁻¹)	Ca (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	
HUE	6.4	8.4	0.1	10	TC	104670	43250	630	49700	72180	57810	9970	120
					WS	0.13	5200	17	506	25	4.3	0.8	1
ALJ	2.4	3	–	<3	TC	187160	10840	28	3240	1270	10250	960	30
					WS	6400	5500	0.4	175	157	23	3.8	5
Wolla	9.5	0.10	0.2	30	TC	2100	307000	<lq	51	13	17	2	<lq
SF	8.6	6.6	3	89	TC	1500	331000	<lq	30	23	7	<lq	1
MX-80	7.6	102 ^a	–	–	TC	64570	22220	<lq	68	9	38	12	1
FEBEX	8.4	158 ^a	–	–	TC	69070	26300	<lq	61	12	33	8	12
Zeo	11.3	270	–	–	TC	36780	19200	<lq	108	72	46	37	53
					WS	0.12	130	<lq	<lq	0.07	<lq	10	<lq
ZamBent	8.3	–	–	–	TC	34790	26180	<lq	16	6	36	12	2
FA	11.7	–	–	–	TC	42610	38400	<lq	64	64	38	9	72
					WS	0.24	4400	<lq	0.4	0.05	<lq	0.12	0.2

<lq: limit of quantification; TC: Total Content; WS: Water Soluble.

^a CEC, theoretical cation exchange capacity value, mathematically deduced from the clay molecular formula.

temperature, centrifuged (Beckman, 10 000g), and the supernatants were filtered (0.45 μm) and stored at 4 °C until needed for the analyses. The K_d values were calculated from the quantification of the metal concentration in the initial (C_i) and final contact solutions (C_f), according to the following equation:

$$K_d = \frac{(C_i - C_f) \cdot V/m}{C_f}$$

2.4.2. Estimation of the reversibly sorbed metal fraction

The sorption reversibility was estimated from the metal extractability that was quantified in materials during the sorption experiments. The extraction tests were conducted by adding to the solid residues 20 mL of a solution simulating the ionic composition of the soil water extract, and thus formed by those cations and anions with the largest concentrations (Table 1 and S1). The suspension was shaken for 16 h at room temperature and centrifuged. The resulting supernatants were filtered and stored at 4 °C until needed for the analyses.

3. Results and discussion

3.1. Total and water-soluble metal concentration in soils and materials

The results for the total metal and As contents, shown in Table 1, were compared with the intervention limits based on the total content established by the Junta de Andalucía (Spain), which depend on the final use of the soil (Table S2). With the exception of Ni for both soils and Cd for the ALJ soil, the total concentrations were over the intervention limits for industrial use. The water-soluble content depended on the element and on the soil. The percentage of water-soluble Ni, As, Pb, Cu and Zn with respect to the total content was higher in the ALJ soil than in the HUE soil due to the more basic pH of the latter. The water-soluble metal contents were compared with the European Council Decision 2003/33/CE (European Council, 2003) limits for the management of wastes, which are deduced from the application of the DIN 38414-S4 norm (DIN, 1984). The high element concentration indicated that both soils, if excavated, would be considered hazardous wastes due to the high water-soluble concentrations of Cd and Zn in the HUE soil and Cu in the ALJ soil. Therefore, these soils should be remediated.

The results in Tables 1 and S1 show the high concentrations of Ca and Mg in the Wolla and SF materials according to their high carbonate content. The total content of As and metals in the materials were negligible or much lower than in the soils with the exception of Ni in the zeolitic material and the fly ashes. The metal water-soluble contents in these two materials were then examined and were much lower than the metal contents in the soil water-soluble extracts.

3.2. Structural characterization of soils

The soil mineralogy of the HUE soil was dominated by quartz (Fig. 1a). The soil also showed clay mineral associations (vermiculite–montmorillonite–illite) that were in accord with the representative clay associations for the semi-arid xeric climatic conditions in the Huelva area. Calcium phosphate (brushite) and lead sulfate (anglesite) were also detected. The XRD analysis did not show any ore minerals that contained metals. The SEM–EDX analysis showed the presence of particles with fibrous shapes (Fig. S1a) with a combination of Mg–Al–Si–Ca–K–Fe–Pb elements as well as spongy particles with a combination of P–K–Fe–Zn elements (Fig. S1b).

The soil mineralogy of the ALJ soil was dominated by pyrite (FeS_{1.96}) (Fig. 1b) with the presence of quartz, brushite and angle-

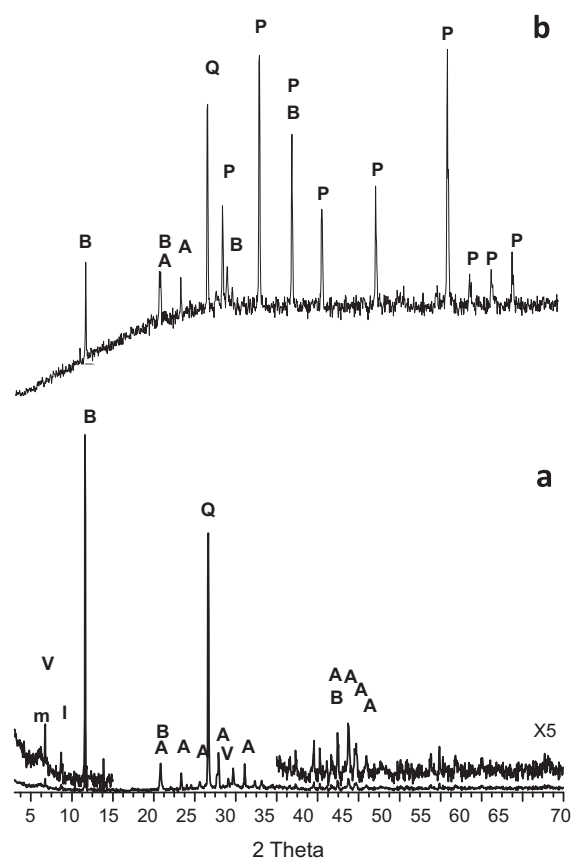


Fig. 1. The XRD patterns of the soil samples: (a) HUE and (b) ALJ. Q = quartz (PDF 78-1252), B = brushite (PDF 75-4374), A = anglesite (PDF 5-577), l = illite (PDF 26-911), m = montmorillonite (PDF 03-0015), V = vermiculite (PDF 2-0030) and P = pyrite (PDF 73-8127).

site. The SEM–EDX analysis showed the presence particles compatible with pyrite and particles enriched in Si (corresponding to the quartz phase), Ca and S (Fig. S2). The metals were homogeneously distributed in the soil.

3.3. Structural and specific surface area characterization of materials

The sugar foam contained CaCO₃ as crystalline calcite (Fig. 2a, PDF 5-586) and foamy spherical particles compatible with CaCO₃ (Fig. S3). The XRD pattern of the wollastonite silicate (Fig. 2b) was dominated by the 2A polymorph of wollastonite (PDF 27-1064) and small peaks corresponding to crystalline K₂O (PDF 10-235). The wollastonite particles had a plank shape with Si and Ca as constituents, and a small number of spherical particles were present and contained Si, Al, Na, K and Ca as constituents (Fig. S4). The dominant crystalline phase in the bentonites was montmorillonite (PDF 3-0015) with a 060 reflection that corresponded to the distance between the reflection planes of 1.496 and 1.499 Å, characteristic of dioctahedral 2:1 phyllosilicates (Alba et al., 2001). The 001 basal reflection corresponded to a d_{001} of approximately 12.3 Å in MX-80 (Fig. 2c), which was associated with a water monolayer around the interlayer cations, and to a d_{001} of approximately 14.5 Å in FEBEX (Fig. 2d) and ZamBent materials (Fig. 2e), which was attributed to a water bilayer around the interlayer cations (Alba et al., 2001). The other reflections in the XRD patterns corresponded to quartz (PDF 78-1252). Additionally, the MX-80 had other crystalline phases, such as ankerite (CaMg_{0.27}Fe_{0.73}(CO₃)₂; PDF 84-2067) and cristobalite (PDF 71-0785). The bentonic particles had a lamellar shape with Si and Al as their main constituents (Figs. S5–S7), which was highly

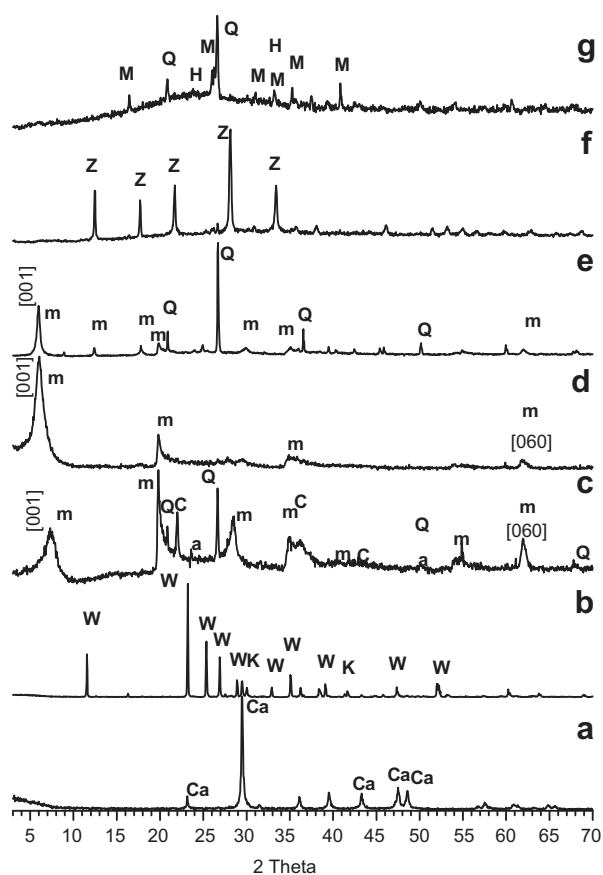


Fig. 2. The XRD patterns for the following materials: (a) sugar foam, (b) wollastonite, (c) MX-80, (d) FEBEX, (e) ZamBent, (f) zeolitic material and (g) fly ashes. m = montmorillonite (PDF 03-0015), a = ankerite (PDF 84-2067), C = cristobalite (PDF 71-0785), K = K_2O (PDF 10-235), Z = zeolite P-1 (PDF 71-0962), M = mullite (PDF 89-2645), H = hematite (PDF 73-8434), Ca = calcite (PDF 5-586), W = wollastonite (PDF 27-1064) and Q = quartz (PDF 78-1252).

consistent with the dioctahedral smectite composition. Zeolite P1 (PDF 71-962) was the only crystalline component in the zeolitic material (Fig. 2f). The SEM–EDX analysis (Fig. S8) showed that the zeolitic material was characterized by small, round particles of homogeneous composition. The main constituents were Si and Al, as expected in an aluminosilicate. Ca, Na and K were also present and were settled in the zeolite channel. The XRD pattern of fly ashes was dominated by mullite ($Al_{0.83}Si_{1.08}O_{4.85}$; PDF 89-2645), quartz (PDF 78-1252) and small peaks corresponding to hematite ($Fe_{1.98}H_{0.06}O_3$; PDF 73-8434) (Fig. 2g). The fly ash particles had a spherical morphology with Si and Al as constituents, corresponding to mullite. Additionally, block particles with Ca and small particles with Fe were detected (Fig. S9). Therefore, structural analysis confirmed the pure phases that were expected to be present in the materials.

The specific surface areas and their distribution between external and microporous surface are listed in Table S3. The fly ash and wollastonite had the lowest surface areas (2.1 and $2.6\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, respectively), which were mostly due to the external surface. Sugar foam and the zeolitic material had similar specific surface areas (10 – $16\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), although the surface area was entirely based on the external surface of sugar foam and the zeolitic material. The highest specific surface area was found in the bentonite samples, ranging from 21 to $59\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, and this was shared between the external and microporous surfaces. The latter was 41% for FEBEX, 29% for MX-80 and 24% for the ZamBent. The higher specific surface area may indicate a higher metal specific sorption in the bentonites than in the rest of materials.

3.4. Neutralization capacity of the soils and materials

The pH curves obtained from the pH titration help to predict changes in the pH of a sample when affected by acidic or basic stresses (Rigol et al., 2009). Fig. 3 shows the changes in pH after the addition of acid (positive scale) or base (negative scale) for all of the samples. The acid neutralization capacity (ANC, meq kg^{-1}) was calculated at pH 4, thus representing the amount of acid required to decrease the sample initial pH to 4. The basic neutralization capacity (BNC, meq kg^{-1}), which indicates the amount of base required to increase the sample initial pH to 12, was also calculated, although their significance in this study was minor because the ANC of a material would provide information on its ability to increase the soil pH to values at which the metal mobility may be decreased. The HUE soil had a medium ANC, whereas the ALJ soil had a negative ANC because its initial pH was lower than 4. HUE soil had the highest pH increase after adding 0.5 meq g^{-1} of NaOH. A few materials had a lower ANC than HUE soil, suggesting that these materials would not be appropriate for raising the soil pH. This condition was the case for bentonites and fly ashes, despite the latter having a high initial pH. Moreover, these materials had a low buffering capacity after acid addition (i.e., the pH of the MX-80 and FEBEX suspensions decreased approximately 6.5 units after only 0.5 meq g^{-1} of added HNO_3). The addition of these materials to the soils could thus increase the soil pH, but their efficiency in keeping the pH basic after acid addition would be poor. Conversely, the zeolitic material, the wollastonite and the sugar foam had much higher ANCs than the soils, and the latter was among the highest ever reported (Rigol et al., 2009). In the sugar foam, after an initial decrease in pH of approximately 1.7 units following the addition of 0.5 meq g^{-1} of HNO_3 , no additional significant changes in the pH of the water suspension were found after the addition of a large amount of HNO_3 (15 meq g^{-1}). These results indicate that the sugar foam, in particular, and the wollastonite silicate are suitable materials for adding to soils contaminated with heavy metals because they may increase the soil pH and thus decrease the metal leachability. These results show that ANC is a sensitive parameter that may vary in a range of two orders of magnitude among tested materials. As ANC is a key parameter governing metal mobility in soils, its quantification is required in candidate materials.

3.5. Sorption–desorption capacity of the materials

Table 2 summarizes the K_d values obtained for As and metals in all of the materials using as contact solutions the water extracts of both soils. The use of the soil water extract ensures a satisfactory simulation of the real scenario defined by the soil and material mixtures, but this made it difficult to quantify the K_d in a few cases. For instance, the low concentration of Pb in the HUE soil water extract and the assumed high $K_d(\text{Pb})$ in many materials led to Pb concentrations in the final contact solution that were lower than the quantification limits. Thus, the K_d for Pb could not be quantified in the HUE soil. For other elements, the K_d values showed large variability.

The K_d values varied within three orders of magnitude. The Zamora bentonite and wollastonite had generally the lowest K_d values for the HUE soil water extract. The MX-80 bentonite, sugar foam and the zeolitic material showed the highest K_d values. In these materials, the sequence of metal K_d values did not follow the expected sequence in which $K_d(\text{Cu})$ values are higher than those for $K_d(\text{Cd})$ and $K_d(\text{Zn})$ (Sastre et al., 2007); instead, the opposite was observed. The reasons for this result may partially lie in the sorption competitive effect exerted by the higher Zn concentration in the water extract. For materials with a low $K_d(\text{Zn})$, the $K_d(\text{Cu})$ was higher than that for $K_d(\text{Zn})$, such as in wollastonite,

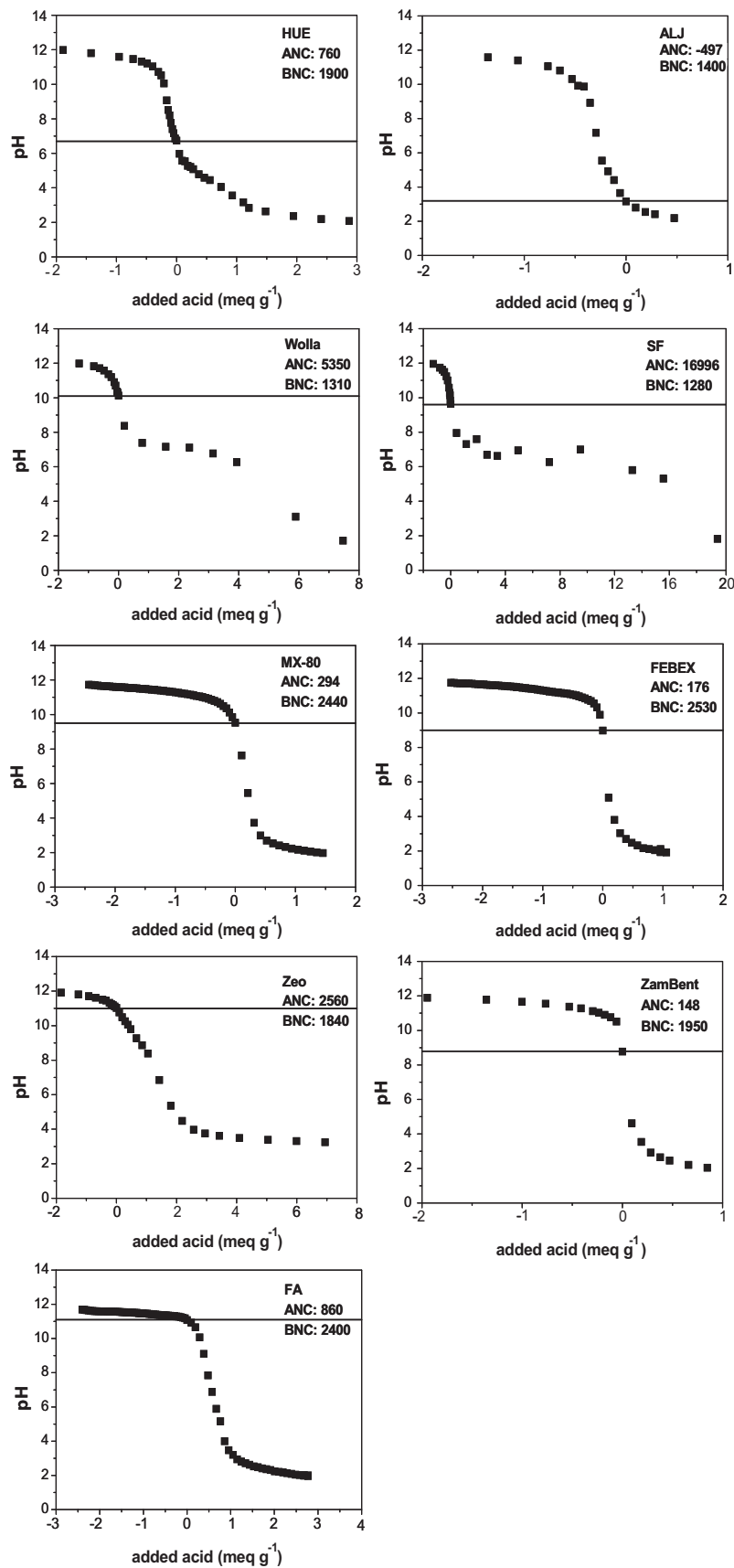


Fig. 3. pH titration curves and ANC and BNC values (meq kg⁻¹). The horizontal line indicates initial pH.

Zamora bentonite and fly ashes. In the materials exhibiting a high affinity for Zn, the Zn–Cu competition favored Zn sorption because

the concentration of Zn (in meq L⁻¹) was approximately 20 times higher (Vidal et al., 2009).

Table 2
Distribution coefficient values ($L\ kg^{-1}$; mean values (SD); $n = 2-6$) and desorption yields (%; mean values (SD); $n = 2-6$).

	pH		As		Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
	HUE	ALJ	HUE	ALJ	HUE	ALJ	HUE	ALJ	HUE	ALJ	HUE	ALJ	HUE	ALJ
<i>Distribution coefficient values</i>														
Wolla	7.4	7.0	55 (4)	4200 (600)	150 (20)	<lq	240 (20)	3700 (900)	– ^a	21 (2)	<lq	>10 ⁴	24 (1)	610 (20)
SF	8.1	6.9	58 (3)	3400 (100)	2500 (400)	<lq	360 (20)	590 (50)	81 (2)	85 (3)	<lq	>10 ⁴	3100 (800)	860 (80)
FEBEX	7.6	4.5	29 (2)	2000 (300)	130 (10)	12 (1)	120 (15)	45 (2)	81 (9)	15 (1)	<lq	87 (5)	640 (50)	18 (1)
MX-80	8.2	4.6	9.0 (0.3)	3700 (800)	1600 (200)	11 (1)	112 (7)	34 (1)	260 (3)	15 (1)	<lq	164 (1)	12000 (3100)	16 (1)
Zeo	10.9	9.5	– ^a	– ^a	19800 (2800)	1040 (16)	120 (1)	3200 (200)	482 (1)	>10 ³	<lq	4000 (3000)	36000 (9000)	5200 (3700)
ZamBent	7.4	4.5	44 (1)	1700 (500)	33 (8)	8.1 (0.3)	148 (5)	12 (1)	19 (2)	12 (1)	<lq	150 (20)	54 (1)	7.7 (0.1)
FA	12.2	10.4	50 (2)	2400 (500)	9350 (80)	2300 (500)	514 (11)	>10 ⁴	270 (20)	>10 ³	<lq	>10 ⁴	110 (10)	36000 (3000)
<i>Desorption yields</i>														
Wolla	8.0	7.5	0.7 (0.8)	0.6 (0.1)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	–	2.5 (0.2)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
SF	8.1	7.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.7 (0.1)	2.6 (0.3)	3.1 (0.4)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
FEBEX	7.1	3.4	23 (1)	<0.5	2.8 (0.1)	34 (1)	<0.5	17 (5)	4 (3)	33 (7)	<0.5	11 (1)	<0.5	24 (5)
MX-80	8.0	3.3	71 (2)	0.6 (0.1)	<0.5	51 (2)	<0.5	17 (1)	1.1 (0.7)	48 (1)	<0.5	16 (1)	<0.5	37 (1)
Zeo	10.1	8.8	–	–	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.8 (0.3)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
ZamBent	7.2	3.4	11 (1)	0.7 (0.5)	6.5 (0.5)	51 (4)	<0.5	36 (2)	7 (2)	43 (1)	<0.5	4 (1)	<0.5	46 (1)
FA	10.9	8.4	<0.5	2.6 (0.1)	<0.5	1 (1)	<0.5	<0.5	6.9 (0.3)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

<lq: Concentration in the extract was lower than the quantification limit.

^a C_{final} did not differ from $C_{initial}$.

The zeolitic material had a higher K_d than expected from the Brunauer–Emmer–Teller (BET) data. The reasons for this result are based on the material CEC (the highest among the materials tested) and on the sorption pH, which was very high due to the initial pH. Thus, the high CEC and pH of the zeolitic material may explain why it generally had the highest K_d (except for Cu) despite its low specific surface and the absence of microporous sites. The metal sorption in the bentonites was lower than expected (despite their high CEC), with the K_d in MX-80 being the highest. MX-80 had the highest ANC value among the bentonites tested, and the sorption occurred at the highest pH among bentonites.

The K_d pattern was similar in the ALJ soil, although the K_d values were generally lower, with the exception of $K_d(As)$ and $K_d(Cu)$. This finding agrees with the fact that the sorption pH was more acidic in the ALJ soil. The competitive effect of Zn over Cu was negligible in this soil because the Zn concentration was only slightly higher than that of Cu. Thus, the $K_d(Cu)$ could be higher in some cases than those in the HUE soil. The data showed that the Zamora bentonite had the lowest K_d values, whereas the zeolitic material and the fly ashes showed the highest K_d values. These two materials were the only cases in which the sorption occurred at a basic pH. As the K_d values increase with increasing pH, the use of material mixtures (i.e., bentonite or zeolitic material and sugar foam) can also be considered in the design of this remediation strategy. Material mixtures may simultaneously lead to an increase in both soil pH and metal sorption, especially in those cases in which the sorption ability of the materials is decreased due to the acidic conditions of the contaminated soil.

Desorption yields were taken here as indicators of the sorption reversibility. The desorption yields were low for all of the materials. The amount of metal extracted was lower than the quantification limit. The exceptions were the bentonites in the acidic pH of the ALJ soil. This finding could be a positive indicator of the performance of the materials because the sorbed element was not remobilized after sorption.

Considering the low doses at which the materials are applied to the contaminated soils, a material may significantly increase the retention of the contaminants if its K_d exceeds that of the soils by at least two orders of magnitude. Materials with a K_d lower than or similar to that of the soil should not be candidates for soil remediation if the aim is to increase contaminant retention. The K_d of the elements in the soils can be estimated by calculating the ratio of the total versus the soil water extract element contents.

The resulting K_d values ($L\ kg^{-1}$) for the HUE and ALJ soils were: As, 124 620 and 2520; Cd, 360 and 690; Cu, 28 860 and 70; Ni, 1190 and 50; Zn, 970 and 175; and Pb, 134 430 and 4450, respectively. The values for the HUE soil were similar to the median values suggested for the soils and to the K_d values derived from correlations with the soil pH (Savé et al., 2000). The K_d values for the ALJ soil were larger than those expected from its low soil pH. This finding is probably because the source of the contamination was partially particulate in the ALJ soil. For the HUE soil, MX-80, the zeolitic material and sugar foam could be promising materials for Cd and Zn. Fly ashes could be effective for Cd. The expected effect for the rest of the materials tested would be lower. Similarly, in the ALJ soil, the zeolitic material and the fly ashes could be optimal for Ni, Cd, Cu and Zn.

Whereas metal sorption varied in a range of up to three orders of magnitude among the tested materials, sorption reversibility was generally low, often under quantification limits, and much similar among materials. Therefore, sorption data are required to select the more appropriate materials to be used, whereas sorption reversibility characterization does not give significant additional information for the material selection.

4. Conclusions

The suitability of candidate materials to be used in the remediation of contaminated soils based on increasing metal immobilization should be assessed before their use by characterizing their chemical structure and testing their ability to modify the soil–metal interaction. From the results obtained when applying the proposed four-step approach, structural characterization, determination of the acid–base neutralization capacity and quantification of sorption capacity must be carried out for a complete material characterization, whereas additional information on sorption reversibility appears not to be so relevant, and it could be discarded when facing the characterization of a large number of materials.

Among the various techniques used here for structural characterization of the materials, the XRD is the most recommended as it is usually more available and enables to confirm the pure phases that exist in the materials, which is especially required when materials have an unknown origin and/or uncertain composition. The estimation of the ANC and sorption parameters is essential for

material selection, because both parameters vary drastically depending on the material itself, the metal involved and the target soil.

Materials derived from industrial wastes may be excellent candidates for soil remediation. However, only those leading to an increase in contaminant retention in the soils (for instance, by increasing the soil pH and/or the specific retention of the soil) should be used. From the application of our characterization approach, we recommend sugar foam, fly ashes and the zeolitic material as the most suitable materials, especially if mixtures of the materials are used, for the remediation of metal-contaminated soils because it is anticipated that a simultaneous increase in pH and metal sorption will occur in the resulting soil and material mixtures.

Acknowledgments

This research was supported by the Ministerio de Educación y Ciencia de España (Projects CTQ2010-14874 and CTM2008-01147), the Secretaría General para la Prevención de la Contaminación y el Cambio Climático (Ministerio de Medio Ambiente, contracts A536/2007/3-01.2 and 300/PC/08/3-01.1). ICP-OE and ICP-MS analyses were carried out at the SCT of the UB; XRF and XRD measurements were carried out at the CITIUS of the US; SEM measurements were carried out at ICMS-CSIC and the CITIUS SEM laboratory; N₂ adsorption measurements and MAS NMR analyses were carried out at the ICMS-CSIC. The authors would like to thank ENRESA and CIEMAT for the supply of FEBEX and MX-80 bentonites, respectively, and BEFESA for the supply of soils.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.chemosphere.2011.09.042.

References

- Alba, M.D., Becerro, A.I., Castro, M.A., Perdigón, A.C., 2001. Hydrothermal reactivity of Lu-saturated smectites: Part I. A long-range order study. *Am. Mineral.* 86, 115–123.
- Brady, N., Weil, R., 2008. The Nature and Properties of Soils. In: Anthony, V., Kottcamp, S., Happell, K. (Eds.), *The Colloidal Fraction: Seat of Soil Chemical and Physical Activity*. Pearson Education Inc., Ohio, pp. 311–354.
- Brown, S., Christensen, B., Lombi, E., McLaughlin, M., McGrath, S., Colpaert, J., Vangronsveld, J., 2005. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environ. Pollut.* 138, 34–45.
- CEN/TS 15364, 2006. Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Acid and base neutralization capacity test. European Committee of Standardisation, Brussels.
- DIN 38414-S4, 1984. German standard methods for the examination of water, waste water and sludge. Group S (sludge and sediments). Determination of leachability by water (S4). Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- Doumett, S., Lamperi, L., Checchini, L., Azzarello, E., Mugnai, S., Mancuso, S., Petruzzelli, G., Bubba, M., 2008. Heavy metal distribution between contaminated soil and *Paulownia tomentosa*, in a pilot-scale assisted phytoremediation study: influence of different complexing agents. *Chemosphere* 72, 1481–1490.
- European Council, 2003. Decision 2003/33/CE, establishing criteria and procedure for the acceptance of waste at landfill pursuant to Article 16 and Annex II to Directive 1999/31/CE. Official Journal of European Communities, EU Commission, Brussels.
- Garrido, F., Illera, V., Vizcayno, C., García-González, M.T., 2006. Regulating the mobility of Cd, Cu and Pb in an acid soil with amendments of phosphogypsum, sugar foam, and phosphoric rock. *Eur. J. Soil Sci.* 57, 95–105.
- Hamon, R.E., McLaughlin, M.J., Cozens, G., 2002. Mechanisms of attenuation of metal availability in in situ remediation treatments. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3991–3996.
- Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Sanchez, F., Garrabrants, A.C., 2002. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environ. Eng. Sci.* 19, 159–204.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review. *J. Waste Manage.* 28, 215–225.
- Lombi, E., Zhao, F.J., Zhang, G., Sun, B., Fitz, W., Zhang, H., McGrath, S.P., 2002. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environ. Pollut.* 118, 435–443.
- Moraza, C.J., Iglesias, N., Palencia, I., 2006. Application of sugar foam to a pyrite-contaminated soil. *Miner. Eng.* 19, 399–406.
- Moreno, N., Querol, X., Ayora, C., Fernández, C., Janssen-Jurkovicova, M., 2001. Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3526–3534.
- Moutsatsou, A., Gregou, M., Matsas, D., Protonotarios, V., 2006. Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining–metallurgical activities. *Chemosphere* 63, 1632–1640.
- Mulligan, C., Yong, R., Gibbs, B., 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Eng. Geol.* 60, 193–207.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Cama, J., Ayora, C., Simón, M., 2006. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 62, 171–180.
- Querol, X., Umaña, J., Plana, F., Alastuey, A., López-Soler, A., Medinaceli, A., Valero, A., Domingo, M., García-Rojo, E., 2001. Synthesis of Na zeolites from fly ashes in a pilot plant scale. Examples of potential environmental application. *Fuel* 80, 857–865.
- Rigol, A., Mateu, J., González-Núñez, R., Rauret, G., Vidal, M., 2009. pHstat vs. single extraction tests to evaluate heavy metals and arsenic leachability in environmental samples. *Anal. Chim. Acta* 632, 69–79.
- Rodríguez-Jordá, M.P., Garrido, F., García-González, M.T., 2010. Potential use of gypsum and lime rich industrial by-products for induced reduction of Pb, Zn and Ni leachability in an acid soil. *J. Hazard. Mater.* 175, 762–769.
- Sastre, J., Rauret, G., Vidal, M., 2007. Sorption–desorption tests to assess the risk derived from metal contamination in mineral and organic soils. *Environ. Int.* 33, 246–256.
- Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H.E., 2000. Solid–solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1125–1131.
- Scholz, R., Schnabel, U., 2006. Decision making under uncertainty in case of soil remediation. *J. Environ. Manage.* 80, 132–147.
- Vidal, M., Santos, M., Abrao, T., Rodríguez, J., Rigol, A., 2009. Modeling competitive metal sorption in a mineral soil. *Geoderma* 149, 189–198.

Supplementary material

Materials and methods

Main sample parameters

The main sample characteristics were determined in the tested soil and materials. The pH was measured in Milli-Q water using a solution-to-soil ratio of 2.5 mL g⁻¹. The cation exchange capacity (CEC) was determined from the sum of the extractable bases plus the extractable acidity obtained by displacement with BaCl₂-triethanolamine solution buffered at pH 8.2 (Burt, 2004). The CEC of the zeolitic material was taken from the literature (Moreno i Palmerola, 2002). The organic carbon (TOC) content was determined by elemental analysis using tin capsules and V₂O₅ as additives. The samples were pre-treated with 2 M HCl before organic carbon analyses in order to eliminate carbonates. The carbonate content was determined with the Bernard calcimeter method (Mueller and Gastner, 1971). The particle size distribution was determined by the pipette method (Burt, 2004).

The total content of trace elements in the soils and materials was determined by X-ray fluorescence. The analyses were conducted on an automated AXIOS (Panalytical) wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometer equipped with an Rh X-ray tube, 4 kW generator and 8-position crystal changer. The spectrometer was interfaced to a PC with SuperQ software. The X-ray tube was operated at 36, 50 and 60 kV and 100, 72 and 60 mA.

The concentration of major anions in the soil water extracts was determined with reference to the EPA standard 9056, based on anionic chromatography using a conductivity detector, a Waters IC-Pack Anions column and a mobile phase formed by boric acid, sodium gluconate, acetonitrile and glycerin. The major cation and trace element content of the soil water extracts was determined as described bellow (in the section "Determination of major and trace elements in the solutions").

Analyses of the solid phases

The samples were ground before being analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX). The minerals were qualitatively analyzed by XRD using a Bruker D8I instrument. The instrument operates with Ni-filtered Cu K_{α} radiation at 40 kV and 40 mA. The diffractograms were obtained from 3 to 70° 2 θ at a scan step of 0.05° 2 θ and with a counting time of 3 s. The morphology and chemical composition of the samples were analyzed with scanning electron microscopes, JEOL JSM 5400 and JEOL 6460LV, operating at a 20 kV acceleration voltage. Both instruments were equipped with a probe for energy dispersive X-rays. The samples were coated with a gold film before analysis.

The specific surface area of the materials was determined by N₂ adsorption measurements in liquid nitrogen with a Micromeritics ASAP 2010. The samples were degassed for 2 h at 150 °C in vacuum before analysis.

Determination of major and trace elements in the solutions

The major and trace elements were determined in the water extract solution and from sorption-desorption experiments using a Perkin-Elmer Model OPTIMA 3200RL ICP-OES equipped with a Perkin-Elmer AS-90 Plus autosampler. This equipment consists of a radiofrequency source (working at 1150 W and a frequency of 40 MHz), a cross-flow nebulizer and an SCD (segmented-array charge coupled device) detector. The following emission lines were used for each element determined (nm) Cd: 214.440 and 228.802; Cu: 324.752 and 327.393; Pb: 220.353; Zn: 206.200 and 213.857; Ca: 315.887 and 317.933; Mg: 279.077 and 285.213; K: 766.490; Na: 330.237; As: 188.979 and 193.696; and Ni: 231.604. The detection limits of the inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) were 0.01 mg L⁻¹ for Cd and Cu; 0.025 mg L⁻¹ for Zn; 0.1 mg L⁻¹ for Ca, Mg and Ni; 0.2 mg L⁻¹ for Pb; 0.5 mg L⁻¹ for As; 1 mg L⁻¹ for K; and 5 mg L⁻¹ for Na.

A Perkin-Elmer ELAN 6000 inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), equipped with a PerkinElmer AS-91 autosampler, was used for the lowest trace element concentrations. Several element isotopes (^{111}Cd , ^{112}Cd and ^{114}Cd ; ^{63}Cu and ^{65}Cu ; ^{208}Pb ; ^{66}Zn , ^{67}Zn and ^{68}Zn ; ^{75}As ; and ^{60}Ni and ^{62}Ni) were measured to detect and control for possible isobaric or polyatomic interferences. Hydride generation was used in the solutions containing high chloride concentration prior to As determination. To correct for instabilities in the ICP-MS measurements, ^{103}Rh was used as an internal standard with a concentration of $200 \mu\text{g L}^{-1}$ in all of the samples. The detection limits of the ICP-MS measurements were $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd, $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb, $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cu and $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ for As, Ni and Zn.

References

- Burt, R., 2004. Soil survey laboratory methods manual, Investigations Report No 42, Version 4.0. Natural Resources Conservation Service, USDA, Washington.
- Moreno, N., 2002. Valorización de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa. Aplicaciones ambientales. PhD Thesis, Barcelona.
- Junta de Andalucía, 1999. Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. Consejería del Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, Spain.
- European Council, 2003. Decision 2003/33/CE, establishing criteria and procedure for the acceptance of waste at landfill pursuant to Article 16 and Annex II to Directive 1999/31/CE. Official Journal of European Communities, EU Commission, Brussels.
- Mueller, G., Gastner, M., 1971. The "Karbonat-Bombe", a simple device for the determination of the carbonate content in sediments, soils, and other materials. Neues Jahrb. Mineral. Monatsh 10, 466–469.

Table S1. Main samples characteristics.

Sample		Mn (mg kg ⁻¹)	Mg (mg kg ⁻¹)	Al (mg kg ⁻¹)	Cl ⁻ (mg kg ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg kg ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg kg ⁻¹)
HUE	TC	231	3800	9853	n.a.	n.a.	n.a.
	WS	6.7	110	5	250	80	12500
ALJ	TC	353	410	10228	n.a.	n.a.	n.a.
	WS	25	247	422	n.d.	n.d.	28300
Wolla	TC	1100	11000	2700	n.a.	n.a.	n.a.
	WS	n.a.	n.a.	n.a.	48	n.d.	n.d.
SF	TC	80	8400	1300	n.a.	n.a.	n.a.
	WS	n.a.	n.a.	n.a.	240	70	3200
MX-80	TC	<lq	9676	87355	n.a.	n.a.	n.a.
	WS	n.a.	n.a.	n.a.	160	210	2900
FEBEX	TC	665	19097	80192	n.a.	n.a.	n.a.
	WS	n.a.	n.a.	n.a.	590	18	800
Zeo	TC	463	4728	103370	n.a.	n.a.	n.a.
	WS	0.03	0.8	0.7	90	n.d.	780
ZamBent	TC	<lq	14268	102580	n.a.	n.a.	n.a.
	WS	n.a.	n.a.	n.a.	66	100	90
FA	TC	632	5614	130830	n.a.	n.a.	n.a.
	WS	0.02	<lq	2.9	n.a.	n.a.	n.a.

n.a.: not analyzed; n.d.: not detected.

TC: Total content; WS: Water soluble.

Table S2. Intervention limits (mg kg^{-1}) with respect to the total (Junta de Andalucía, 1999) and to the water-soluble concentrations (European Council, 2003).

Junta de Andalucía			EC Decission 2003/33/CE		
	Agricultural soils	Industrial soils	Limit	Limit	Limit
			2.1 ^a	2.2 ^b	2.4 ^c
As	50	300	0.5	2	25
Cd	7 (pH < 7)	30	0.04	1	5
Cu	300 (pH < 7)	1000	2	50	100
Ni	200 (pH < 7)	750	0.4	10	40
Pb	350 (pH < 7)	2000	0.5	10	50
Zn	600 (pH < 7)	3000	4	50	200

^aDisposal of inert waste; ^bDisposal of non-hazardous waste; ^cDisposal of hazardous waste.

Table S3. Specific surface area of the materials ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

	BET surface area	Microporous surface	External surface
SF	15.7	n.d.	15.7
Wolla	2.6	n.d.	2.6
Zeo	10.1	n.d.	10.1
FEBEX	59.4	24.4	35.0
MX-80	21.5	6.3	15.2
FA	2.1	0.3	1.8
ZamBent	26.4	6.4	20.0

n.d.: not detected.

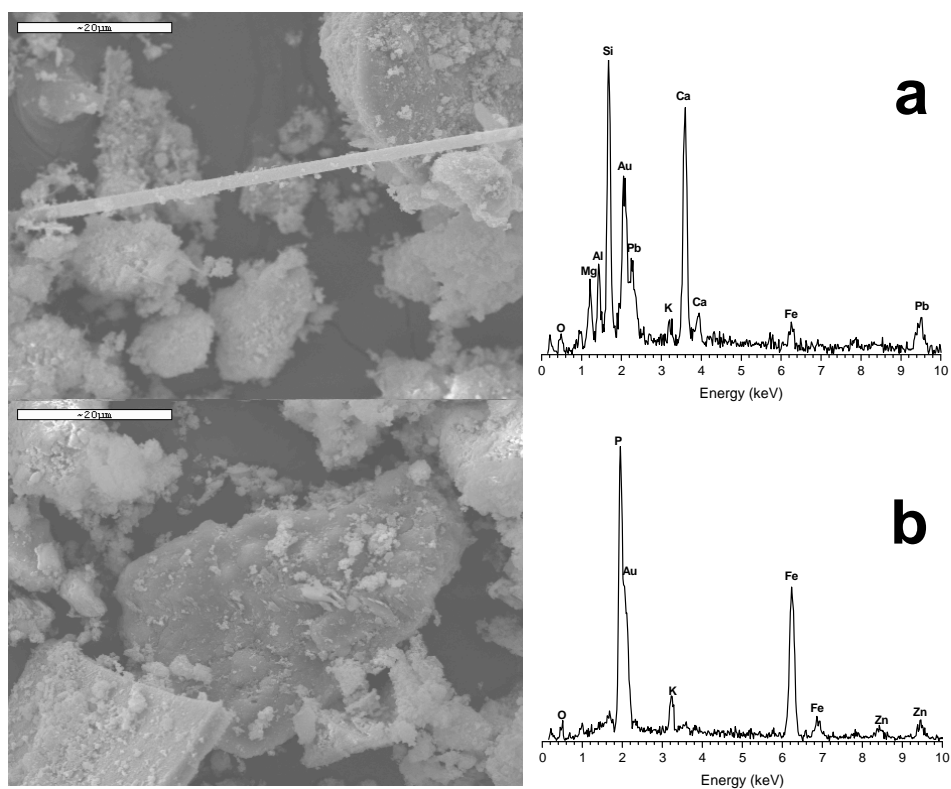


Figure S1. Micrographs and EDX spectra of the HUE soil.

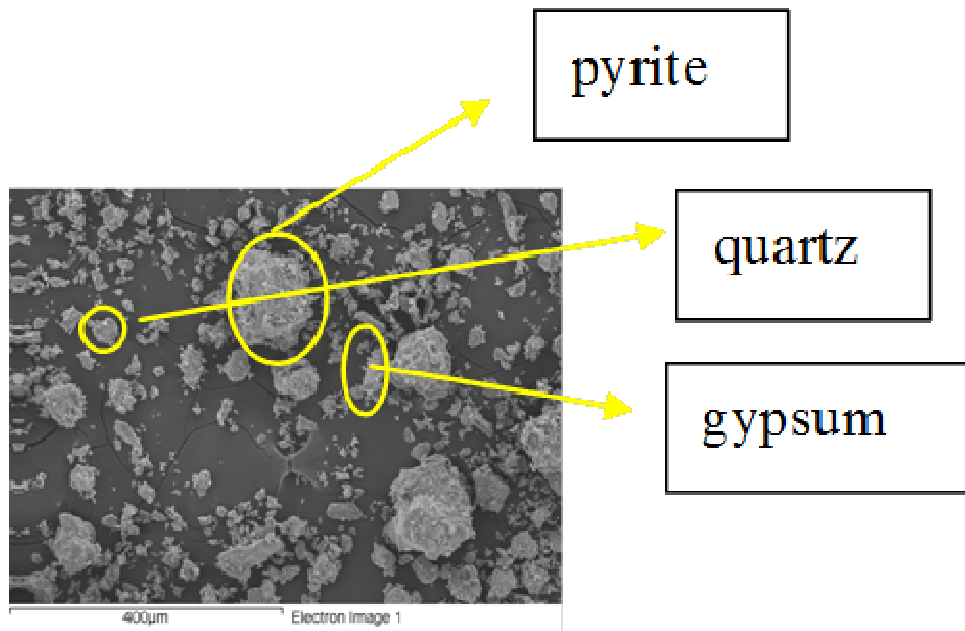


Figure S2. Micrographs of the ALJ soil.

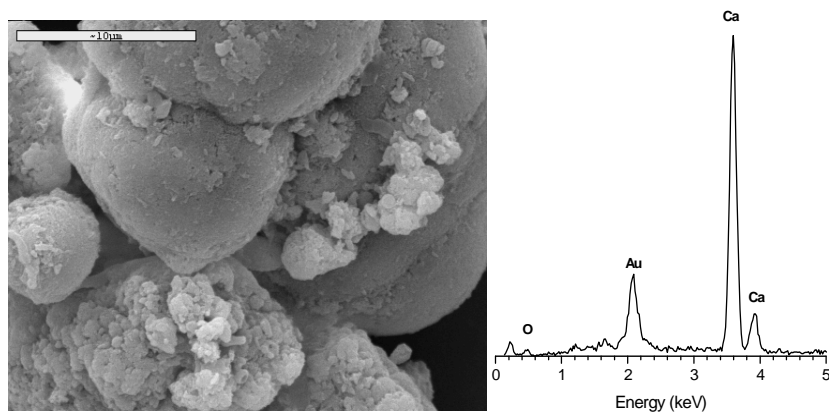


Figure S3. Micrographs and EDX spectra of sugar foam.

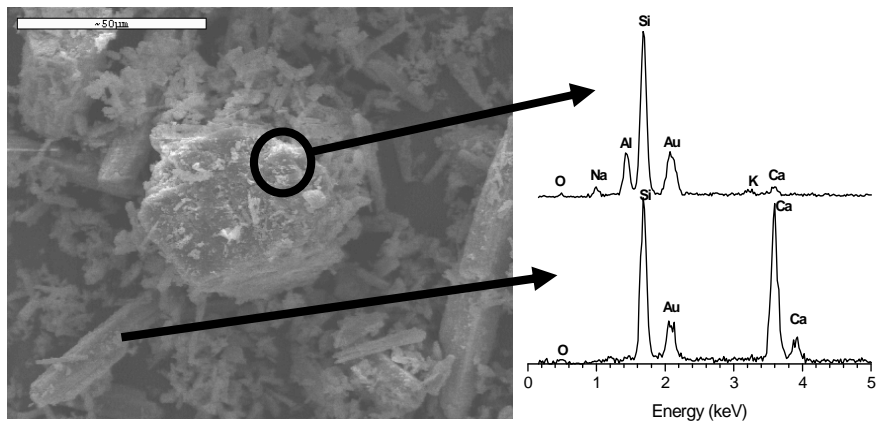


Figure S4. Micrographs and EDX spectra of wollastonite.

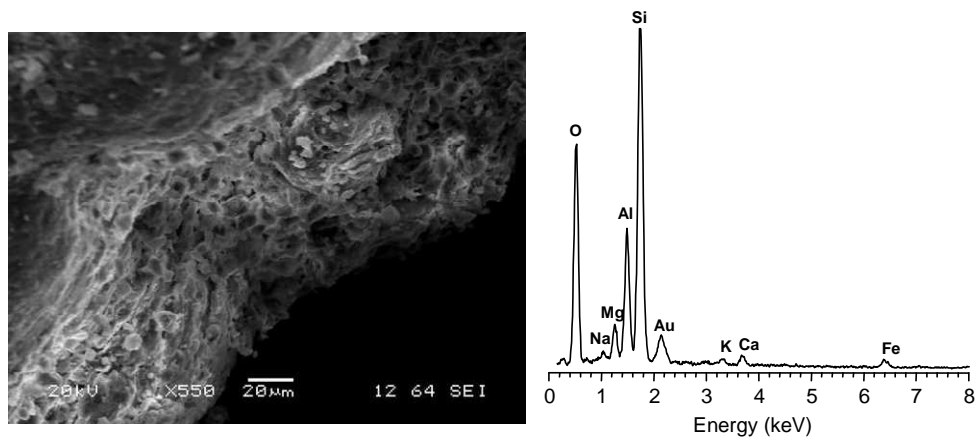


Figure S5. Micrographs and EDX spectra of FEBEX

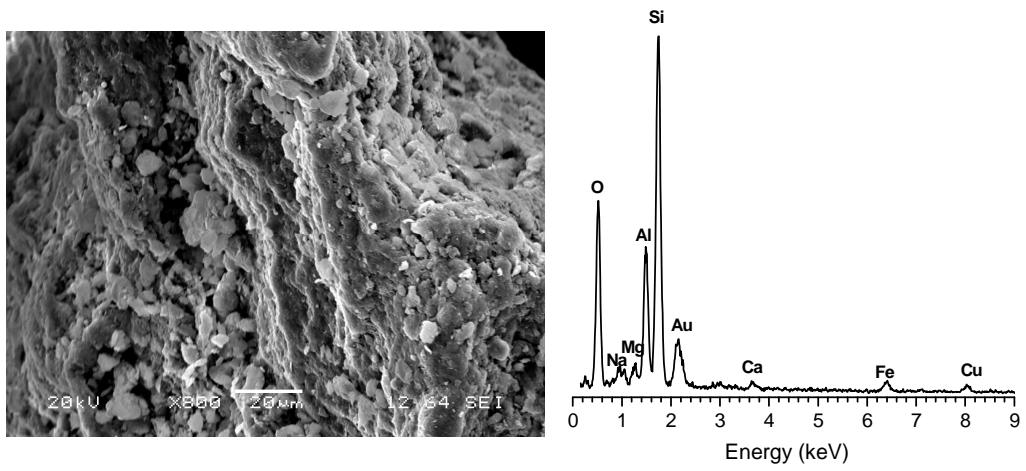


Figure S6. Micrographs and EDX spectra of MX-80.

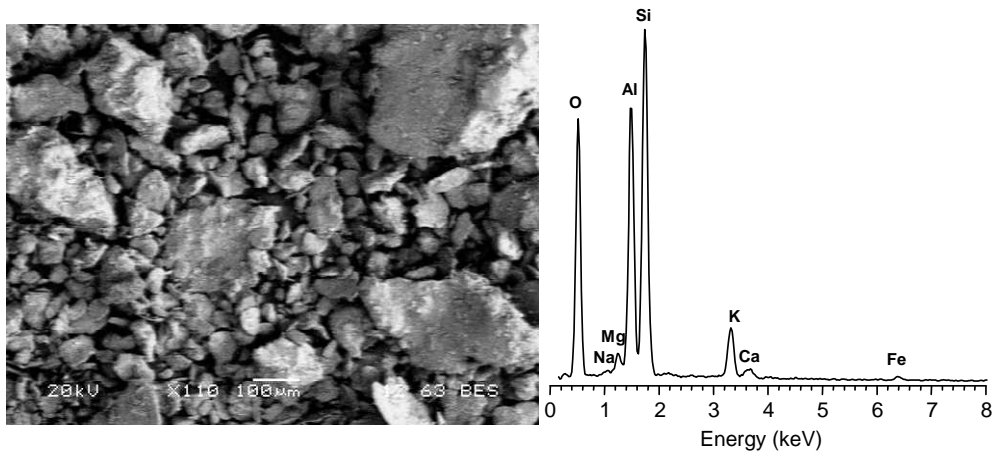


Figure S7. Micrographs and EDX spectra of Zamora bentonite.

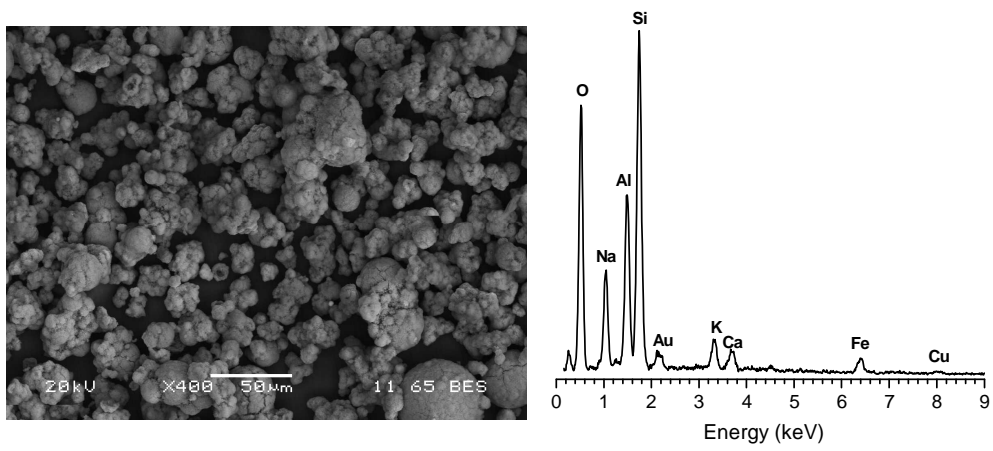


Figure S8. Micrographs and EDX spectra of zeolitic material.

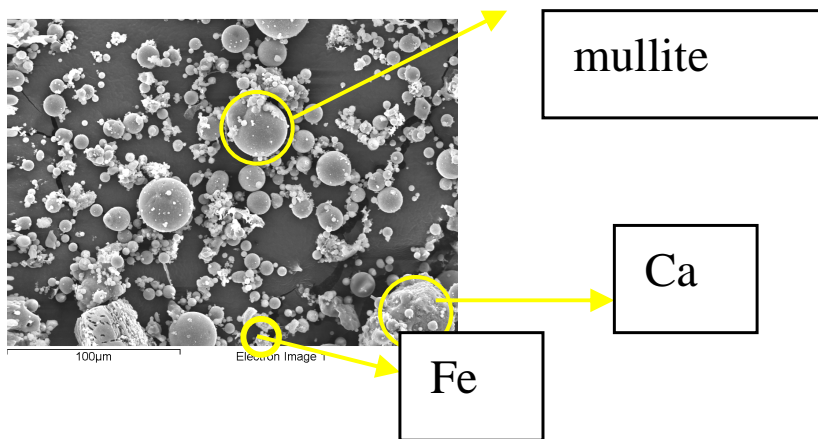


Figure S9. Micrographs of fly ashes.

2.3.2 Remediació de sòls contaminats amb metalls amb l'addició de materials-part II: Tests de lixiviació per avaluar l'eficiència dels materials en la remediació de sòls contaminats



Remediation of metal-contaminated soils with the addition of materials – Part II: Leaching tests to evaluate the efficiency of materials in the remediation of contaminated soils

R. González-Núñez^a, M.D. Alba^b, M.M. Orta^b, M. Vidal^a, A. Rigol^{a,*}

^a *Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 3a Planta, E-08028 Barcelona, Spain*

^b *Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Universidad de Sevilla, Av. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain*

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 May 2011

Received in revised form 8 January 2012

Accepted 9 January 2012

Available online 10 February 2012

Keywords:

Metal-contaminated soils

Immobilization

Sugar foam

Fly ashes

Bentonites

pH_{stat} leaching test

ABSTRACT

The effect of the addition of materials on the leaching pattern of As and metals (Cu, Zn, Ni, Pb, and Cd) in two contaminated soils was investigated. The examined materials included bentonites, silicates and industrial wastes, such as sugar foam, fly ashes and a material originated from the zeolitization of fly ash. Soil + material mixtures were prepared at 10% doses. Changes in the acid neutralization capacity, crystalline phases and contaminant leaching over a wide range of pHs were examined by using pH_{stat} leaching tests. Sugar foam, the zeolitic material and MX-80 bentonite produced the greatest decrease in the leaching of pollutants due to an increase in the pH and/or the sorption capacity in the resulting mixture. This finding suggests that soil remediation may be a feasible option for the reuse of non-hazardous wastes.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Chemical immobilization through the use of soil amendments is considered to be a valuable approach for the remediation of contaminated soils because it may reduce the mobility of metals (Querol et al., 2006; Malandrino et al., 2011) and may eventually allow for the recovery of the contaminated soil for agricultural or industrial use. Two mechanisms are responsible for the efficiency of this remediation action: (1) the increase in the metal sorption of the resulting soil + material mixture and (2) the dilution of the contaminant concentration when large material doses are used. Another indirect benefit from this remediation strategy is that it may allow the reuse of non-hazardous wastes generated by industrial processes.

After the candidate materials have been fully characterized at the laboratory level, the materials must be tested in the soil + material mixtures before being used at the field level. Soils contaminated by heavy metals and metalloids, aside from the modification of the content of certain soil phases in the resulting mixtures (e.g., clay mineral or organic matter), may lead to a significant variation in the sorption properties of the soil (Herwijnen et al., 2007). The modification of the soil pH is considered to be a

key factor in reducing metal mobility (Dijkstra et al., 2004). This fact suggests examining the acid neutralization capacity of the mixtures and obtaining the leaching curves of the contaminants in a pH range of environmental interest as a better approach to assess the environmental impact. A pH_{stat} leaching test can thus be used to predict the mobility of major and trace elements in environmental samples from well-controlled laboratory conditions (Cappuyns and Swennen, 2008). This approach is better than a simple analysis of the total concentration because it is also useful to develop end points for the remediation of contaminated soils (Kosson et al., 2002).

Here, we investigated soil and material mixtures created from the samples characterized in a previous work (González-Núñez et al., 2011) to examine the efficiency of the addition of these materials in decreasing metal mobility in contaminated soils. Besides, experiments also aimed at confirming if the behavior of the mixtures can be predicted from data obtained from the soils and materials alone, or if there appear new mechanisms in the soil + material mixtures responsible for the change in metal mobility, as the formation of new solid phases. Soil + material mixtures were prepared with two contaminated soils of contrasting characteristics and materials, including bentonites and inorganic wastes (González-Núñez et al., 2011). The acid neutralization capacity of the mixtures was compared with that of the individual samples, and a pH_{stat} leaching test was applied to obtain the leaching curves of major (Ca, Mg, Fe, Mn, and Al) and trace (Cd, Zn, Ni, Cu, Pb, and

* Corresponding author. Tel.: +34 93 402 1277; fax: +34 93 402 1233.

E-mail address: annarigol@ub.edu (A. Rigol).

As) elements as well as the dissolved organic carbon (DOC). A structural characterization of the samples was performed to examine the appearance of new solid phases in the mixtures and to evaluate which phases were removed after the pH_{stat} leaching test.

2. Materials and methods

2.1. Samples

Two contaminated soils from the south of Spain and seven materials were used in this study. The contaminated soils were a mineral soil from the Huelva province in Spain (HUE soil), and a soil from Aljaraque (south of Spain) (ALJ), which has been affected by mining and industrial activities. The materials tested were wastes and silicates: sugar foam (SF), wollastonite (Wolla), FEBEX, MX-80 and Zamora (ZamBent) bentonites, a waste material produced by the zeolitization of fly ash (Zeo) (Moreno i Palmerola, 2002) and fly ashes (FA).

All of the samples were air-dried, sieved through 2-mm mesh and homogenized in a roller table before the experiments and the analyses. A detailed description of the samples has been provided in González-Núñez et al., 2011.

2.2. Soil + material mixtures

The mixtures of soil and material were prepared at 10% doses (90 g soil/10 g material). Previous unpublished results showed that the 10% dose was a compromise solution to ensure the efficiency of the materials (mixtures with doses higher than 10% did not led to a further significant decrease in the metal mobility), the valorization

of the materials in case of using inorganic wastes, the potential associated cost of transport of the materials to the contaminated areas, and the preservation of the soil structure after the mixture (although those contaminated soils were not meant to be used for agricultural purposes in any case after remediation). The soil samples (270 g) were placed into plastic containers and mixed with 30 g of material. For the HUE soil, the materials tested were MX-80, FEBEX, Wolla, ZamBent, SF and Zeo. For the ALJ soil, the materials tested were MX-80, FEBEX, Wolla, FA, Zeo, and SF. To simulate the field conditions in the short term, the mixtures were submitted to three drying–wetting cycles, which consisted of rewetting the mixtures at field capacity, maintaining them in closed vessels at 40 °C for 24 h and then drying them in open vessels at 40 °C for 48 h. These mixtures were rotated end-over-end for 24 h to ensure homogeneity before taking subsamples for the X-ray diffraction (XRD) structural analyses and leaching experiments. A description of the XRD analyses is given in Supplementary material.

2.3. pH_{stat} leaching test

The pH_{stat} test is based on the CEN/TS 14429 test (CEN/TS, 2006) and examines metal release as a function of pH. From previous information provided by a pH titration test (González-Núñez et al., 2011), the amount of HNO_3 or $NaOH$ required to obtain a specific pH value between 2 and 12 in the final mixture-water suspension was calculated. Then, a suitable amount of HNO_3 or $NaOH$ was added to 6 g of mixture sample and subsequently a measured volume of deionized water was added to give a final liquid–solid ratio of 10 mL g^{-1} . A minimum of seven pH values were tested for each mixture, with two replicates at each pH value. Soil and soil + material mixtures were end-over-end extracted for 7 d, which is the

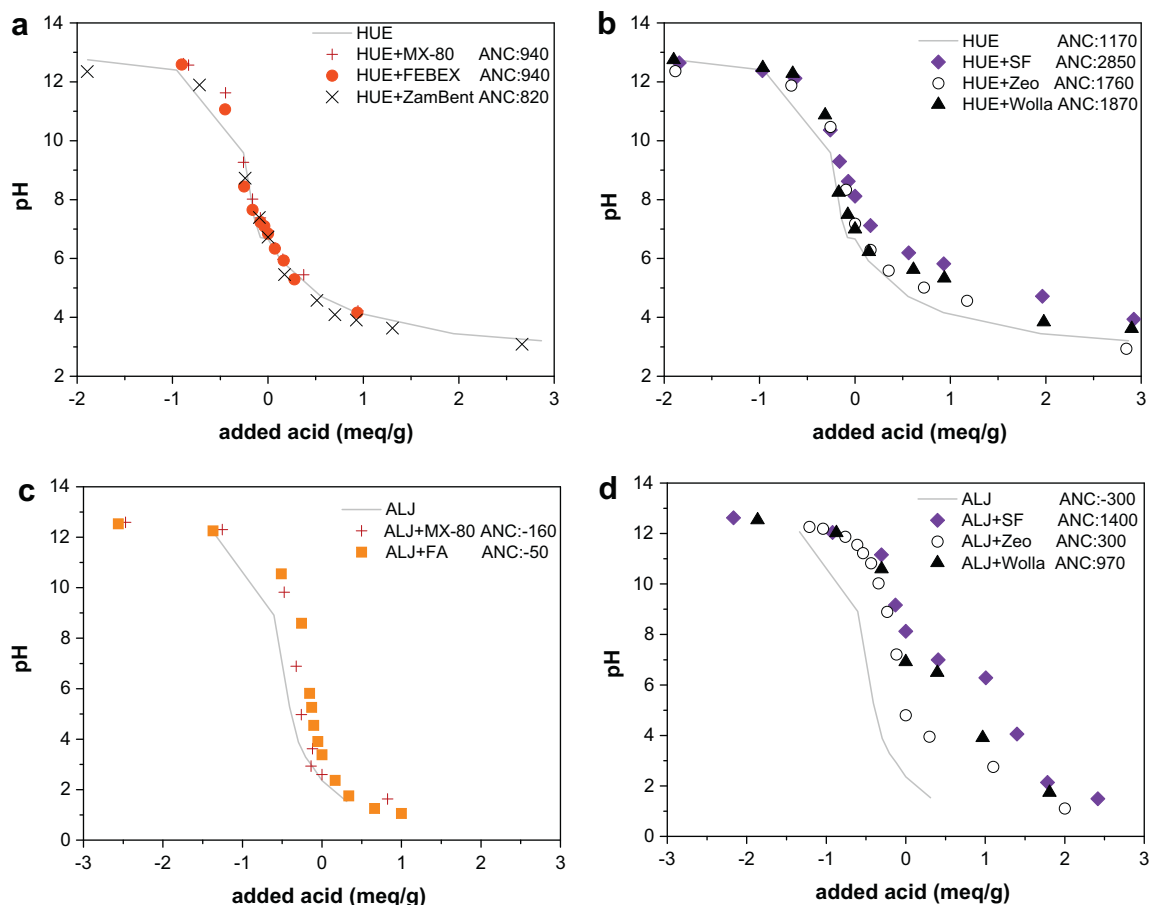


Fig. 1. pH curves of soil + material mixtures and ANC_{pH4} (meq/kg) of HUE (1a and 1b) and ALJ (1c and 1d) soils.

contact time proposed for the characterization of samples with a particle size of less than 2 mm (Kosson et al., 2002). Following the liquid phase separation by centrifugation and filtration (0.45- μm), the final pH of the extracts was measured. The DOC and major and trace element contents were determined in the supernatants as described in Supplementary material.

3. Results and discussion

3.1. Neutralization capacity of the mixtures

Fig. 1 shows the changes in pH after the addition of acid (positive scale) or base (negative scale) for all of the mixtures and the amount of acid required to decrease the pH of the soil + material mixture to 4 (acid neutralization capacity, ANC; meq kg^{-1}). Bentonites and the fly ash (Fig. 1a and c) did not improve the ANC of the soil satisfactorily. The ANC values of the mixtures of the HUE soil with MX-80, FEBEX and Zamora bentonites (Fig. 1a) were lower than that of the untreated soil, which had a neutral pH (6.7). As the ANC of the ALJ soil was extremely low (in the negative scale because soil initial pH was 2.4), the MX-80 and the fly ashes could slightly improve the ANC in the resulting mixtures, although it was still in the negative scale (Fig. 1c). This result is consistent with the individual ANCs of the bentonites (with values within the 100–300 meq kg^{-1} range) (González-Núñez et al., 2011), which were lower than those reported for other materials (Paschke et al., 1999). Conversely, the mixtures with zeolitic material, wollastonite silicate and sugar foam had higher ANCs than those of the untreated soils (Fig. 1b and d). This finding is consistent with the behavior of

the individual materials with respect to their own ANC value (González-Núñez et al., 2011). When the zeolitic material, the wollastonite silicate and sugar foam are used at an economical feasible dose, such as 10%, they are able to increase the soil pH in the resulting mixtures, which leads to lower trace element leaching due to the increase in the soil pH, and increase the buffer capacity of the soil against potential acid or basic stresses.

3.2. Application of the pH_{stat} leaching test to soil and soil + material mixtures

3.2.1. Structural characterization of soil + material mixtures

Figs. 2–4 show examples of the XRD patterns in soil + material mixtures before and after leaching. The XRD diagrams of the initial mixtures before leaching (Figs. 2a, 3a and 4a and Figs. 2e, 3e and 4e) are characterized by the main constituents of the soils, (quartz in the HUE soil and pyrite in the ALJ soil) along with other minor soil phases, such as illite, vermiculite, brushite (CaHPO_4) and anglesite (PbSO_4). The main phases representing the materials were also observed: calcite (CaCO_3) in the mixtures with sugar foam (Fig. 2a and e), montmorillonite in the mixtures with MX-80 (Fig. 3a and e) and zeolite (sodium aluminosilicate hydrate) in the mixtures with the zeolitic material (Fig. 4a and e). As could be expected for short scale of these experiments no new crystalline phases were formed as a consequence of the preparation of the mixtures, and the XRD spectra of the mixtures were consistent with the pure XRD spectra of the materials at the dose assayed (González-Núñez et al., 2011).

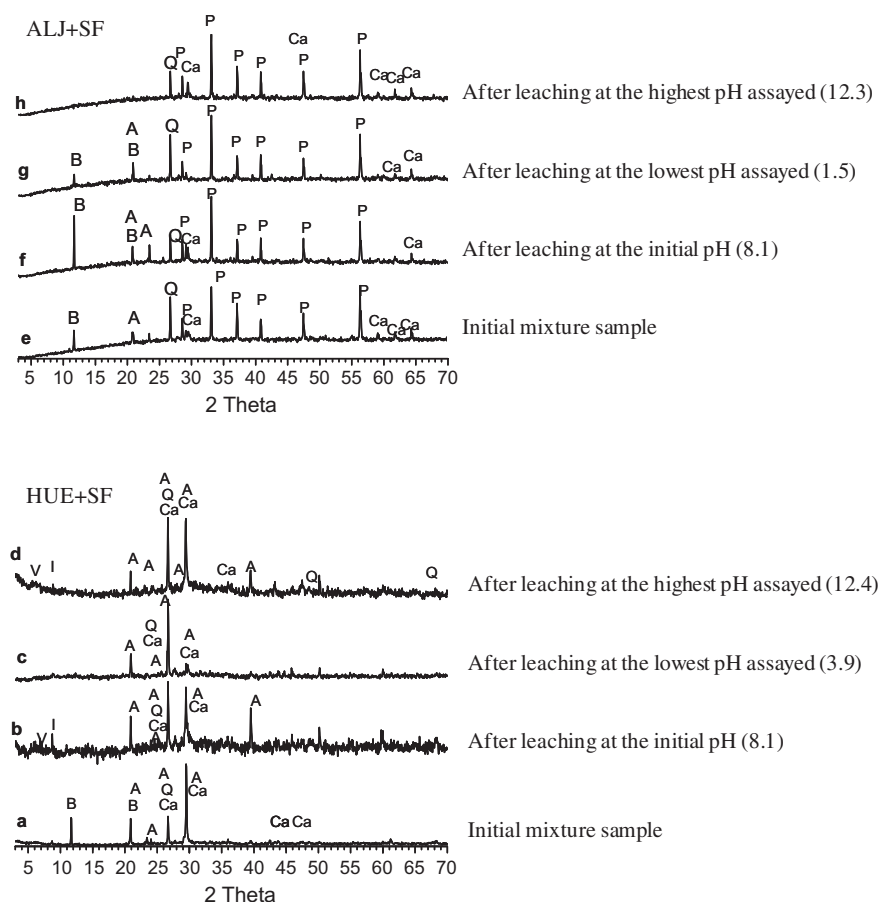


Fig. 2. XRD pattern of mixtures of HUE (a–d) and ALJ (e–h) soils with sugar foam: initial (a and e); after leaching at the initial pH (b and f); after leaching at an acid pH (c and g); and after leaching at a basic pH (d and h). V = vermiculite (PDF 02-0030), I = illite (PDF 26-0911), B = brushite (PDF 75-4374), A = anglesite (PDF 05-0577), Ca = calcite (PDF 05-0586), Q = quartz (PDF 78-1252) and P = pyrite (PDF 73-8127).

The examination of the soil + sugar foam mixture residues after leaching (Fig. 2b–d and f–h) revealed that a few soil crystalline phases, especially calcite, vermiculite and illite, diminished after leaching at extremely acidic pH values. This finding was consistent with the fact that 2:1 phyllosilicates (such as illite or vermiculite) and calcite are rapidly and fully dissolved under acidic conditions (Galan et al., 1999). Anglesite diminished at basic pH, whereas brushite diminished at both extreme pH values, as observed by the absence of the XRD peaks and/or the decrease in their intensities. It is well known that brushite is transformed to secondary phases at $\text{pH} > 8$, which may not be crystalline, whereas at acid pH it was shown to be quite stable (Larsen and Jensen, 1989). Therefore the observed decrease in the XRD intensity in the residues obtained at the lowest pH assayed could be explained by an amorphization of the phase due to the acidic conditions. The rest of the phases, including the pyrite phase in the ALJ soil mixtures, were stable at the pH of the extractions. Regarding the soil + MX-80 mixtures (Fig. 3), the crystalline phase of the bentonite (montmorillonite) was affected by both increases and decreases in the pH, and it disappeared in the residues obtained after the extractions, with only a small peak observed for the HUE + MX-80 mixture in the residue from the extraction at basic pH. It has been observed that montmorillonites are rapidly and fully dissolved under acid conditions (Galan et al., 1999), whereas in basic conditions montmorillonite may dissolve and thus precipitate as secondary products (Huertas et al., 2009). As in the previous mixtures, brushite XRD peak diminished at extreme pH values. With respect to the mixtures with the zeolitic material, the XRD patterns showed that the sodium aluminum silicate phase (Zeolite

P-1), related to the zeolitic material and brushite, diminished in the residues obtained after extraction at pH values more basic and more acidic than the initial. Brushite is not stable at basic pH, whereas zeolitic phase is not stable at acidic conditions (Larsen and Jensen, 1989; Savage et al., 2007), which explains the observed decrease in the intensities of their XRD peaks. As stated before, the decreases observed at extreme pH values could be caused by an amorphization of these phases.

3.2.2. Extraction of major elements and organic matter

The leaching curves of major elements and DOC provide information on the phases that may be solubilized after changing the pH of the suspensions. To illustrate this effect, Figs. 5 and 6 plots the extraction curves of Ca, Mg, Al, Fe, and Mn in all of mixtures as well as the DOC quantified in all of the soil extracts (expressed as mg C/L). Table S1 (Supplementary material) lists several extraction yields, calculated from the ratio between element concentration in the extracts and total content, for significant acid and basic pH values.

The leaching of metals from soils may be affected by the DOC content (Fig. 5), which includes soluble organic acids (Cappuyns and Swennen, 2008). The two soils showed a low DOC concentration (lower than 20 mg C/L) in the pH range tested with a DOC curve having the common U-shaped pattern, which was consistent with their low organic carbon content. For pH values higher than 8, the DOC values were within the 6–12 and 8–17 mg C/L ranges for the HUE and ALJ soils, respectively. These values are lower than those reported in the literature for mineral soils (100–1000 mg C/L) (Rigol et al., 2009).

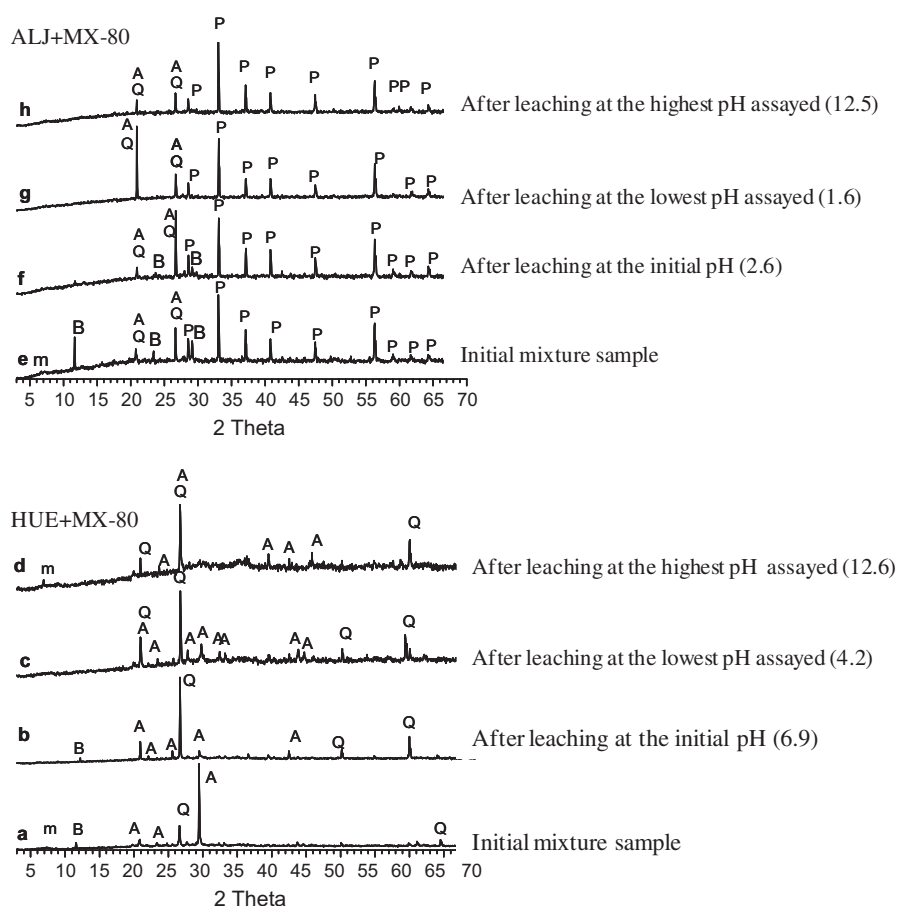


Fig. 3. XRD pattern of mixtures of HUE (a–d) and ALJ (e–h) soils with MX-80: initial (a and e); after leaching at the initial pH (b and f); after leaching at an acid pH (c and g); and after leaching at a basic pH (d and h). B = brushite (PDF 75-4374), A = anglesite (PDF 05-0577), Q = quartz (PDF 78-1252), m = montmorillonite (PDF 03-0015) and P = pyrite (PDF 73-8127).

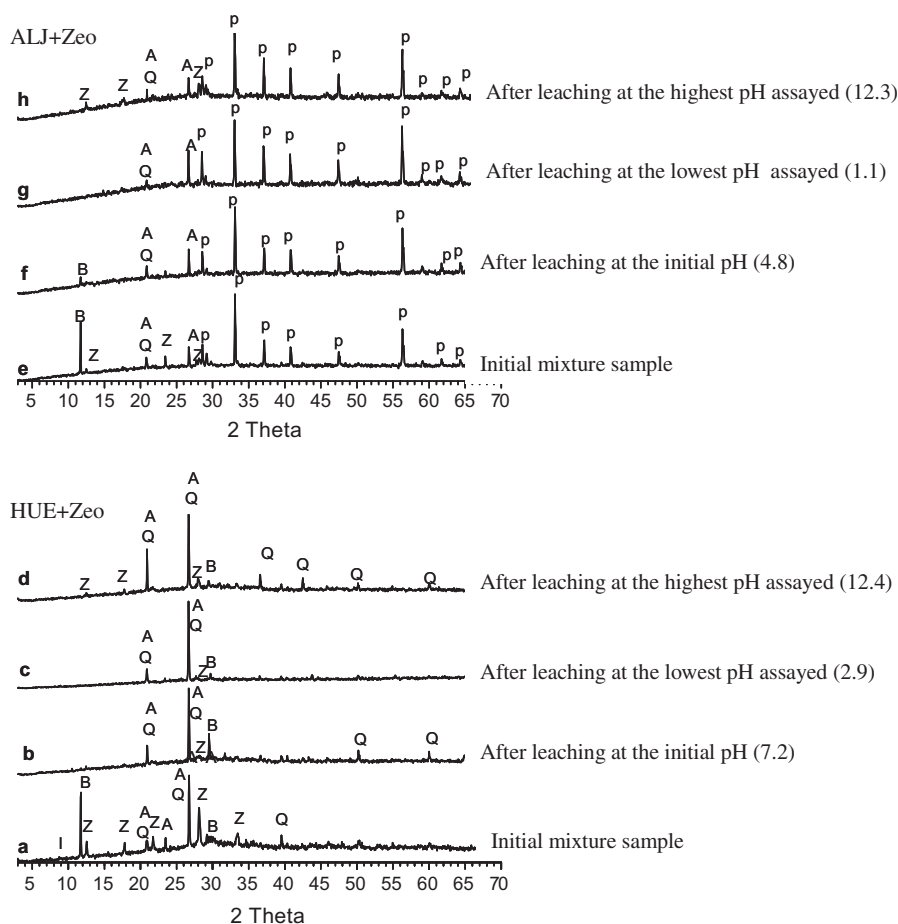


Fig. 4. XRD pattern of mixtures of HUE (a–d) and ALJ (e–h) soils with the zeolitic material: initial (a and e); after leaching at the initial pH (b and f); after leaching at an acid pH (c and g); and after leaching at a basic pH (d and h). I = illite (PDF 26-0911), A = anglesite (PDF 05-0577), Q = quartz (PDF 78-1252), B = brushite (PDF 75-4374), Z = zeolite P-1 (PDF 71-0962) and P = pyrite (PDF 73-8127).

The examination of the leaching curves of the major elements in the soil + material mixtures has to take into account that a few materials (i.e., sugar foam and wollastonite for Ca; fly ash, zeolitic materials and bentonites for Al; bentonites and wollastonite for Mg) have a higher major element content (until two orders of magnitude) than the untreated soils, as quantified in a previous work (González-Núñez et al., 2011). Therefore, even at 10% dose, their addition could contribute to increase the major element content in the extracts, especially at acid pH.

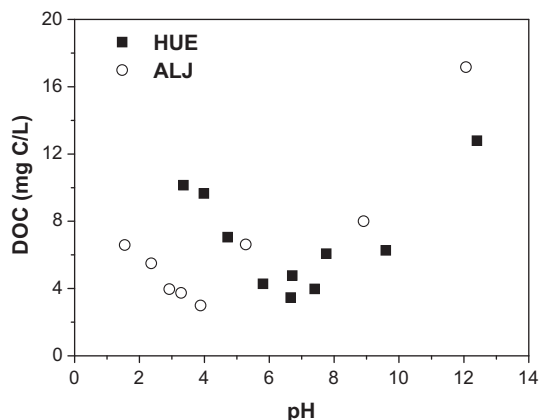


Fig. 5. pH_{stat} leaching curves for DOC in untreated soils.

The leaching curves of Ca and Mg were similar for both soils, with increased leaching when decreasing the pH. The Mg extraction yields were lower than those of Ca, especially in the HUE soil. This leaching pattern agrees with the observed decrease in Ca-bearing crystalline phases, such as brushite, vermiculite, montmorillonite and illite, at acidic pH. The steeper increase in Ca and Mg leaching from pH 5 downwards in the HUE soil than in the ALJ soil was consistent with its larger carbonate content. For the ALJ soil, the Ca concentration in the extract at the most acidic pH value (1.9) approached the Ca total content (González-Núñez et al., 2011), with an extraction yield close to 70%. The addition of certain materials, such as wollastonite and sugar foam, modified the Mg and the Ca leaching curves because these materials had a higher Ca and Mg content than the soil (González-Núñez et al., 2011) and they were associated with phases that were soluble at acidic pH. However, as indicated by the XRD analyses, these samples were not quantitatively solubilized at the lowest pH assayed because the Ca extraction yields remained in the 60–70% range in the mixtures with wollastonite and sugar foam.

Aluminum solubility, which increased at acidic pH, was lower at basic pH (with a slight increase at $pH > 12$). This pattern can be explained by the presence of amorphous hydroxide and hydroxysilicate phases (Meima and Comans, 1997). Only the addition of the fly ash and especially of the zeolitic material caused a marked change in the Al leaching curves of the mixtures, with an increase in the Al concentration in the acid extracts and with extraction yields up to 36% in the case of the HUE + Zeo mixture, which agreed

with the partial decomposition of the zeolitic material at acidic pH, as previously shown in Fig. 4c, f, and g by the XRD analyses. For the other mixtures, including bentonites, the Al leaching was lower or similar to that of the untreated soil.

The pH_{stat} curves for Fe in both soils were similar, with higher extraction yields obtained at pH lower than 4. The extraction yields decreased to almost negligible values at basic pH, which was characteristic for the solubility of Fe hydroxides, such as ferrihydrite (Dijkstra et al., 2006). The total concentration of Fe in the ALJ soil was higher than in the HUE soil because the ALJ soil was affected by contamination with pyritic minerals (González-Núñez et al., 2011); however, the Fe leaching rates were lower in the ALJ soil due to the lower solubility of the pyritic phase. The addition of materials did not modify substantially the pattern of the Fe leaching curves.

Manganese solubility was also highly dependent on pH and similar to that of Fe. Its behavior was quite similar in all of the samples, with higher extraction yields at an acidic pH and almost negligible remobilization at a basic pH. The overall Mn solubility was lower in the ALJ soil than in the HUE soil. The addition of

wollastonite, the material with the highest Mn content (González-Núñez et al., 2011), modified the leaching curve of Mn in the related mixtures, as observed in the ALJ soil, because the Mn that originated from the wollastonite was more soluble than that from the soil.

3.2.3. Extraction of trace elements

Fig. 7 shows the pH_{stat} leaching curves for Cd, Zn, Cu, Pb, As, and Ni, and Table S1 lists several extraction yields for given pH values.

As could be expected, the concentrations of the trace elements in the extracts were generally much lower than their total concentrations (González-Núñez et al., 2011) and showed strong pH dependence. The leaching of Cd, Zn, Cu, and Ni in the soils increased with decreasing pH, with higher concentrations of the trace elements in the extracts of the HUE soil as the total metal content in this soil was higher than in the ALJ soil (González-Núñez et al., 2011). A much lower amount of these elements was leached in the neutral and alkaline pH values. This finding was consistent with the fact that the number of sites for cation sorption decrease with pH, whereas the competition with protons for sorption

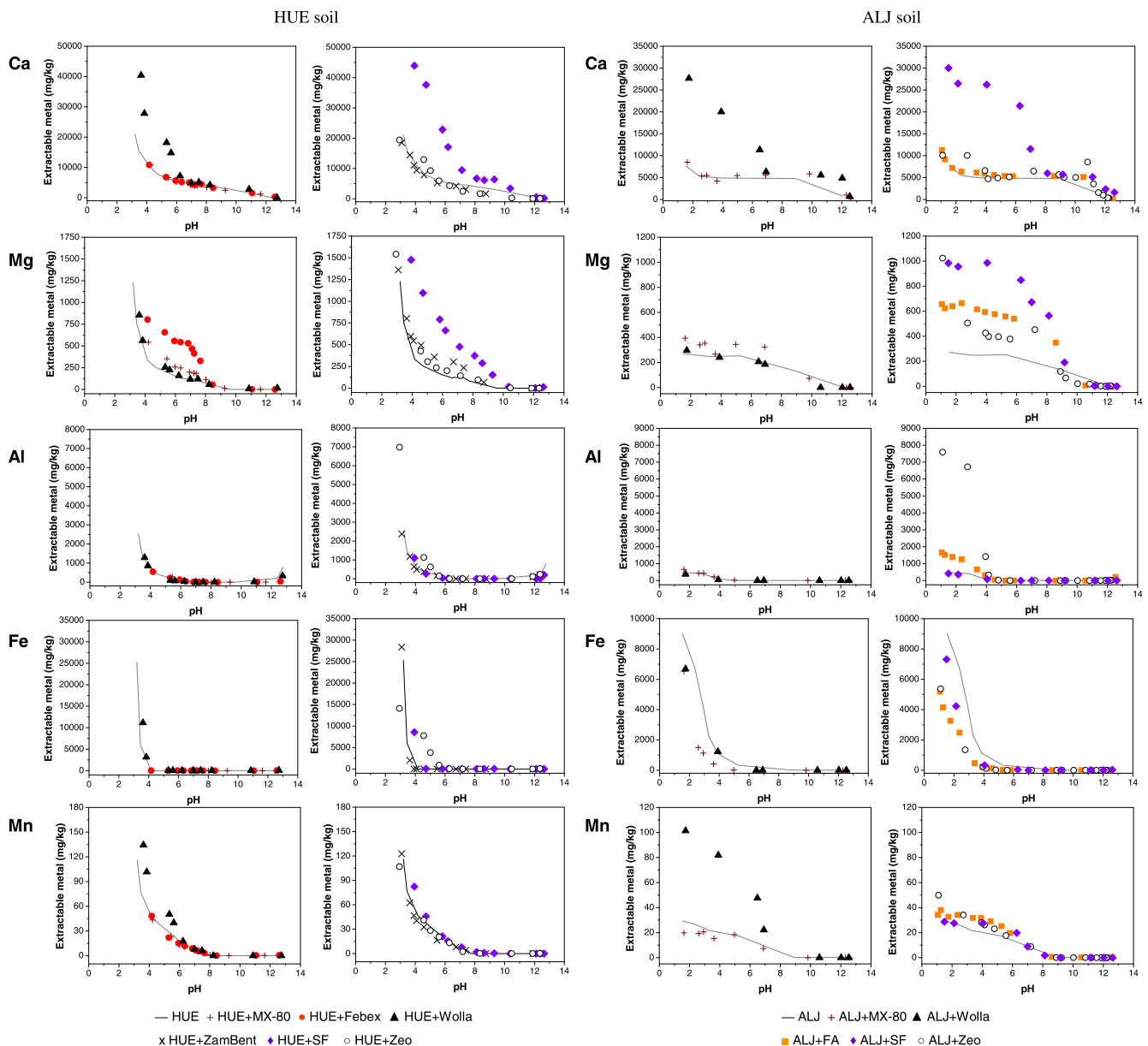


Fig. 6. pH_{stat} leaching curves for major elements in untreated soils and mixtures.

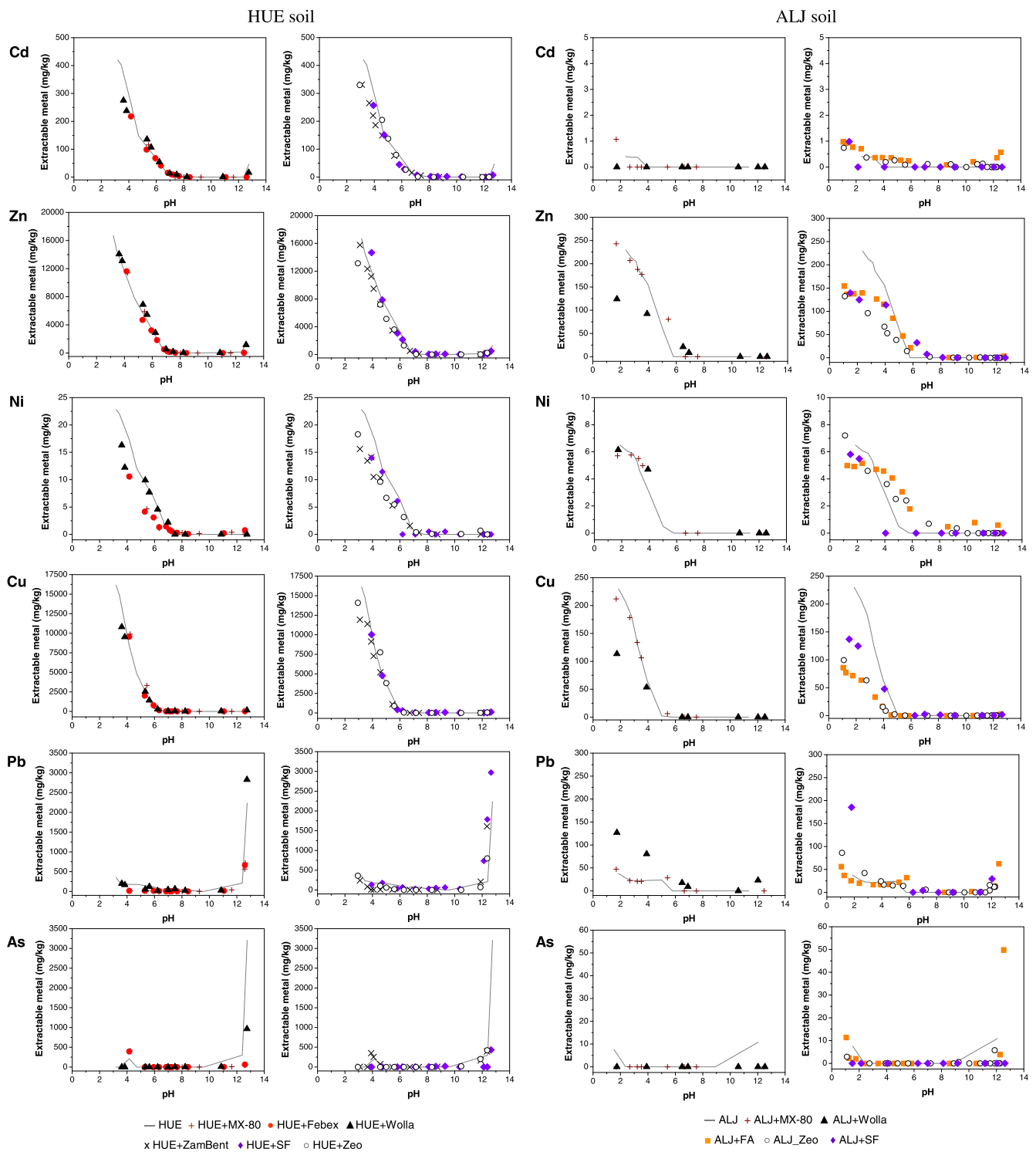


Fig. 7. pH_{stat} leaching curves for trace elements in untreated soils and mixtures.

sites increases (Dijkstra et al., 2004). Zinc, Ni, Cu, and Cd extraction yields in the mixtures with the HUE soil at the lowest pH assayed (3.2) were the highest, especially for the latter element, with values of approximately 70% of total content (Table S1 in Supplementary material). The extraction yields were much lower in the ALJ soil (a maximum of 18% for Cu). The reported potential formation of soluble Zn anionic hydroxyl complexes or the likely associations of Cu with carbonate and DOC were not observed in these mineral soils with such a low organic matter and carbonate

content, thus their leaching rates at a high pH was negligible and only observed in a few cases (Van der Sloot et al., 1996).

The leaching curves for As and Pb differed from those of the other heavy metals, especially in the HUE soil, in which the maximum leachability for these elements was observed at pH values above 12, although with a low extraction yield for Pb (3.9%). This finding was consistent with the observed instability of the angle-site at the extreme basic pH values. In addition to the solubilization of this mineral phase, an additional explanation for the release of

Table 1Trace element leaching in soils and related mixtures at the initial pH of samples (without acid or base addition) (mg/kg; mean values (SD); $n = 2-6$).

	pH	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
<i>HUE soil and related mixtures</i>							
HUE	6.7	<lq	23 (3)	30 (3)	2.4 (0.1)	3 (2)	890 (15)
HUE + Wolla	7.0	<lq	14.0 (0.1)	28 (-)	2.2 (0.8)	4 (2)	540 (17)
HUE + SF	8.1	<lq	2 (1)	11 (-)	0.5 (0.2)	3 (1)	30 (-)
HUE + MX-80	6.9	<lq	13 (1)	13 (1)	1.1 (0.1)	4 (1)	445 (5)
HUE + FEBEX	6.9	<lq	15.5 (0.4)	14.6 (0.1)	1.4 (0.2)	2.6 (0.1)	518 (8)
HUE + Zeo	7.2	<lq	1.7 (0.1)	2.3 (0.5)	0.40 (0.03)	2 (1)	36 (3)
HUE + ZamBent	6.7	<lq	16 (1)	15 (1)	1.6 (0.1)	2.6 (0.4)	520 (11)
<i>ALJ soil and related mixtures</i>							
ALJ	2.4	4	0.41 (0.03)	207 (5)	6.1 (0.1)	28.0 (0.2)	230 (13)
ALJ + Wolla	6.9	<lq	<lq	<lq	1.5 (0.1)	9.3 (0.2)	9 (2)
ALJ + SF	8.1	<lq	<lq	1.3 (0.1)	<lq	<lq	0.66 (0.03)
ALJ + MX-80	2.6	<lq	<lq	180 (1)	5.8 (0.1)	22.5 (0.3)	210 (2)
ALJ + Zeo	4.8	<lq	0.26 (0.06)	2.4 (0.1)	2.5 (0.6)	15 (3)	38 (6)
ALJ + FA	3.4	<lq	0.36 (0.02)	33 (1)	4.7 (0.1)	16.7 (0.1)	126 (3)

l.q.: limit of quantification.

Pb at alkaline pH values is its affinity to soluble organic compounds (Dijkstra et al., 2004). The high extraction yield of As at a basic pH in the HUE soil was related to the anionic character of the As species because arsenate is the predominant species in oxidized soils, and it showed a high leaching rate at a basic pH because the surfaces are negatively charged (Cappuyns et al., 2002; Dijkstra et al., 2004; Rigol et al., 2009). In the ALJ soil, this pattern was much less significant due to the arsenopyritic nature of the contamination, although the maximum As concentration in the leachates was also quantified at basic pH.

In the HUE soil, a few materials (i.e., MX-80 and FEBEX bentonites and zeolitic material) produced a further decrease in the leaching of Cd, Zn, Ni, and Cu at acidic pH from what could be expected solely on the basis of the dilution effect due to the 10% material addition. This additional decrease was up to a 40% for Ni and Cd in the mixtures with the zeolitic material and MX-80 and FEBEX bentonites. These results were consistent with the sorption properties of these materials (González-Núñez et al., 2011). Although the zeolitic material exhibited a promising sorption capacity, it was partially dissolved at an acidic pH and was only partially efficient for Cd and Zn. In the ALJ soil that was affected by a particulate, pyritic source of contamination, the materials were much less efficient, and only decreases in the leaching aside from the dilution effect were observed for Cu and Zn (except for MX-80). Regarding As, practically all of the materials succeeded in decreasing their leaching at basic pH in the HUE soil. In the extracts obtained at acidic pH values, the leaching rates were almost negligible, and the beneficial effect of the materials was difficult to be observed. For Pb, the addition of materials maintained the low extraction yields already observed in the untreated soils, or caused a slight increase in the Pb concentration in the extracts (as was the case of the mixtures with SF and Wolla materials, with extraction yields lower than 6%, as shown in Table S1 in Supplementary material).

In addition to comparing and analyzing changes in the pattern of the leaching curves of the trace elements across the entire pH range, a detailed examination of the initial situation of the resulting mixtures without acid or base additions is required to assess the best materials to be used at field level. As stated earlier, changes in the trace element concentration in the extracts should be explained on the basis of the dilution effect due to the addition of the material and on the changes in the sorption capacity in the mixtures due to changes in both the pH in the mixtures with respect to the untreated soil and the increase in the number of specific sorption sites. Table 1 shows the pH values and the lixiviation data for trace elements at the resulting mixtures compared with

that of the untreated soils. For the HUE soil, which already had a neutral pH, the addition of materials led to minor increases in the pH with the exception of the sugar foam, which increased the pH more than one unit at the 10% dose assayed. Trace element leaching in the mixtures was similar to that in the untreated soil or decreased in all the cases. Moreover, an additional decrease in the leaching was observed with the MX-80 (especially for Cu and Ni) and the zeolitic material for all trace elements, when compared with mixtures at the same pH, due to increase in the specific sorption sites in the resulting mixtures (González-Núñez et al., 2011). The effect of the materials on the pH of the resulting mixtures, and thus on the trace element leaching, was higher in the ALJ soil because the initial pH of mixtures was always higher, although still acid in a few cases. The exceptions were the mixtures with wollastonite and sugar foam, which raised the pH to basic or neutral values, as predicted by the ANC sequence. The potential beneficial effect of MX-80 and of the zeolitic materials based on the increase in the available specific sorption sites for trace elements could not be observed in the ALJ soil due to the low pH of their mixtures. Therefore, the observed decrease in trace element leaching in the ALJ soil was basically due to the increase in pH, and the sequence of leaching inversely followed the pH sequence of the mixtures, with sugar foam and wollastonite leading to the highest decreases in the amount of metal leached, which was more than two orders of magnitude for a few metals (e.g., Cu and Zn).

4. Conclusions

Here we have shown that the combined use of the quantification of the ANC, a pH-dependent leaching test and XRD analyses permits to recommend which materials can be efficiently used at field level for the remediation of soils contaminated with heavy metals and As, which can eventually avoid trial-error assays at field level. While the leaching test allowed us to quantify changes in the leaching pattern of the contaminants in the resulting mixture and/or after potential changes in the pH, the XRD helped to clarify the mechanisms responsible of such leaching, such as dissolution of the phases or transformation into secondary phases or amorphization. The most promising materials tested here are sugar foam and wollastonite silicate, which increased the soil pH, and the zeolitic material, which additionally increased the specific sorption capacity. As these materials are industrial wastes, there is an additional positive effect due to the waste reuse. When considering a remediation strategy that may make use of mixtures of materials, combinations of sugar foam with zeolitic materials and/or

bentonites (such as MX-80) should be considered. The decrease in the metal leaching would allow for the reuse of the soils at least for industrial purposes and/or their reclassification in waste categories with a lower management cost.

Acknowledgements

This research was supported by the Ministerio de Educación y Ciencia de España (Projects CTQ2010-14874 and CTM2008-01147), the Secretaría General para la Prevención de la Contaminación y el Cambio Climático (Ministerio de Medio Ambiente, Contracts A536/2007/3-01.2 and 300/PC/08/3-01.1). ICP-OES and ICP-MS analyses were carried out at the SCT of the UB. XRD measurements were carried out at the CITIUS of the US. The authors would like to thank ENRESA and CIEMAT for the supply of FEBEX and MX-80 bentonites, respectively, and BEFESA for the supply of soils.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.chemosphere.2012.01.015](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.015).

References

- Cappuyns, V., Swennen, R., 2008. The application of pH_{stat} leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *J. Hazard. Mater.* 158, 185–195.
- Cappuyns, V., Van Herreweghe, S., Swennen, R., Ottenburgs, R., Deckers, J., 2002. Arsenic pollution at the industrial site of Reppel–Bocholt (north Belgium). *Sci. Total Environ.* 295, 217–240.
- CEN/TS, 2006. CEN/TS 14429 Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Influence of pH on leaching with initial acid/base addition. European Committee for Standardization, Brussels.
- Dijkstra, J., Meeussen, J., Comans, R., 2004. Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modeling study. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4390–4395.
- Dijkstra, J., van der Sloot, H.A., Comans, J., 2006. The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Appl. Geochem.* 21, 335–351.
- Galan, E., Carretero, M.I., Fernandez-Caliani, J.C., 1999. Effects of acid mine drainage on clay minerals suspended in the Tinto River (Rio Tinto, Spain). An experimental approach. *Clay Miner.* 34, 99–108.
- González-Núñez, R., Alba, M.D., Orta, M.M., Vidal, M., Rigol, A., 2011. Remediation of metal contaminated soils with the addition of materials. Part I: Characterization and viability studies for the selection of non-hazardous waste materials and silicates for soil remediation. *Chemosphere* 85, 1511–1517.
- Herwijnen, R., Hutchings, T., Al-Tabbaa, A., Moffat, A., Johns, M., Ouki, S., 2007. Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. *Environ. Pollut.* 150, 347–354.
- Huertas, F.J., Hidalgo, A., Rozalen, M.L., Pelliciobe, S., Domingo, C., Garcia-Gonzalez, C.A., Andrade, C., Alonso, C., 2009. Interaction of bentonite with supercritically carbonated concrete. *Appl. Clay Sci.* 42, 488–496.
- Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Sanchez, F., Garrabrants, A.C., 2002. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environ. Eng. Sci.* 19, 159–204.
- Larsen, M.J., Jensen, S.J., 1989. Stability and mutual conversion of enamel apatite and brushite at 20-degrees-C as a function of pH of the aqueous phase. *Ach. Oral Biol.* 34, 963–968.
- Malandrino, M., Abollino, O., Buoso, S., Giacomino, A., La Gioia, C., Mentasti, E., 2011. Accumulation of heavy metals from contaminated soil to plants and evaluation of soil remediation by vermiculite. *Chemosphere* 82, 169–178.
- Meima, J.A., Comans, R.N.J., 1997. Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1269–1276.
- Moreno i Palmerola, N., 2002. Valorización de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa. Aplicaciones ambientales. PhD Thesis, Barcelona.
- Paschke, A., Wennrich, R., Morgenstern, P., 1999. Comparison of 24 h and long-term pH_{stat} leaching tests for heavy metal mobilization from solid matrices. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 27, 223–229.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Cama, J., Ayora, C., Simón, M., 2006. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 62, 171–180.
- Rigol, A., Mateu, J., González-Núñez, R., Rauret, G., Vidal, M., 2009. pH_{stat} vs. single extraction tests to evaluate heavy metals and arsenic leachability in environmental samples. *Anal. Chim. Acta* 632, 69–79.
- Savage, D., Walker, C., Arthur, R., Rochelle, C., Oda, C., Takase, H., 2007. Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: a review of the role of secondary minerals. *Phys. Chem. Earth* 32, 287–297.
- Van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., Hjelmar, O., 1996. Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *Sci. Total Environ.* 178, 111–126.

Supplementary material

Structural analyses of the mixtures

Samples were ground before being analyzed by X-ray diffraction (XRD), using a Bruker D8I instrument. The instrument operated with Ni-filtered Cu K_{α} radiation at 40 kV and 40 mA. Diffractograms were obtained from 3 to 70° 2 θ at a scan step of 0.05° 2 θ and with a counting time of 3 s.

Determination of dissolved organic content (DOC) and major and trace elements in the leachates from pH_{stat} test

The dissolved organic content (DOC) in the extracts was analyzed by a total carbon analyzer (TOC-5000, Shimadzu). Samples were acidified with HCl to pH 3 before the measurements.

Major and trace elements were determined in the extracts by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) using a Perkin-Elmer OPTIMA 3200RL. The detection limits of the metals are (in mg/L) 0.5 for As and Al; 0.2 for Pb; 0.1 for Ca, Mg and Ni; 0.025 for Zn; 0.02 for Fe and 0.01 for Mn, Cd and Cu. A detailed description of the measurement has been provided in González-Núñez et al. 2011.

Table S1. Extraction yields at significant acid and basic pH values (%; mean values (SD); n = 2-6).

	pH	Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Cd	Zn	Cu	Pb	As	Ni
HUE	12.8	<0.5	<0.5	7.9 (0.2)	<0.5	<0.5	7.5 (0.3)	2.7 (0.1)	<0.5	3.9 (0.3)	32 (1)	<0.5
	3.2	49 (2)	32 (2)	26 (2)	24 (2)	50 (1)	67 (1)	34 (3)	22 (1)	0.6 (0.1)	<0.5	19 (2)
HUE+Wolla	12.7	<0.5	<0.5	3.6 (-)	<0.5	<0.5	2.9 (-)	2.6 (-)	<0.5	5 (-)	11 (-)	<0.5
	3.6	58 (1)	19 (1)	14.1 (0.1)	12 (1)	42 (1)	50 (1)	32 (1)	17 (1)	<0.5	<0.5	15 (1)
HUE+SF	12.7	<0.5	<0.5	2.3 (0.3)	<0.5	<0.5	1.3 (0.3)	1.1 (0.3)	<0.5	6 (1)	5 (1)	<0.5
	3.9	61 (5)	35 (1)	12 (2)	9 (4)	38 (1)	45 (1)	33 (2)	15 (1)	<0.5	<0.5	13 (1)
HUE+MX-80	12.6	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1.4 (0.1)	0.7 (0.1)	<0.5
	4.2	26 (1)	12 (1)	3.1 (0.1)	<0.5	20 (1)	38 (1)	27 (1)	15 (1)	<0.5	4.5 (0.3)	10 (1)
HUE+FEBEX	12.6	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1.3 (0.1)	0.7 (0.2)	1.4 (-)
	4.2	26 (1)	15 (2)	3.2 (0.1)	<0.5	18 (1)	38 (1)	26 (1)	15 (1)	<0.5	4.4 (0.2)	10 (1)
HUE+Zeo	12.4	<0.5	<0.5	1.3 (0.1)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1.5 (0.1)	4.7 (0.1)	<0.5
	2.9	48 (1)	40 (2)	36 (1)	10 (3)	42 (1)	58 (1)	29 (1)	22 (1)	0.7 (0.1)	<0.5	16 (1)
HUE+ZamBent	12.4	<0.5	<0.5	1.1 (0.1)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	3.1 (0.1)	4.4 (0.4)	<0.5
	3.1	45 (1)	28 (1)	12.4 (0.1)	29 (1)	59 (1)	58 (1)	35 (1)	18 (1)	<0.5	<0.5	15 (1)
ALJ	11.4	20 (1)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1.1	<0.5
	4.0	43 (1)	62 (1)	<0.5	<0.5	5.9 (0.1)	<0.5	4.8 (0.1)	5.1 (0.3)	<0.5	<0.5	<0.5
ALJ+Wolla	1.9	69 (1)	67 (1)	5.2 (0.1)	5.6 (0.1)	6.3 (0.1)	1.5 (0.1)	6.5 (0.1)	18.1 (0.1)	<0.5	<0.5	16 (1)
	10.6	13 (1)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
ALJ+SF	3.9	50 (3)	16 (1)	<0.5	0.7 (0.2)	19 (1)	<0.5	3.2 (0.2)	5 (1)	1 (0.1)	<0.5	17 (-)
	1.7	68 (1)	20 (1)	4.0 (0.1)	4.0 (0.1)	24 (1)	<0.5	4.3 (0.1)	9.9 (0.4)	1.4 (0.1)	<0.5	23 (1)
	11.2	12	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
ALJ+MX-80	4.1	61 (4)	82 (2)	0.88 (0.02)	<0.5	9 (1)	<0.5	3.9 (0.1)	4.2 (0.4)	1.9 (0.1)	<0.5	<0.5
	1.5	70 (1)	82 (2)	4.5 (0.1)	4.3 (0.1)	8.8 (0.1)	3.9 (0.2)	4.8 (0.1)	12.0 (0.2)	2.0 (0.1)	<0.5	22 (1)
	12.5	5.7 (0.1)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
ALJ+Zeo	3.5	43 (1)	29 (1)	1.8 (0.1)	0.6 (0.1)	6.6 (0.1)	<0.5	6.1 (0.1)	9 (1)	<0.5	<0.5	19 (1)
	1.7	80 (2)	32 (1)	3.6 (0.1)	4.6 (0.1)	7.4 (0.2)	4.3 (0.1)	8.3 (0.1)	19 (1)	<0.5	<0.5	21 (2)
ALJ+FA	11.6	14 (1)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
	3.9	57 (1)	51 (1)	7.3 (0.1)	<0.5	7.7 (0.1)	3.4 (1.9)	2.3 (0.1)	1.4 (0.1)	<0.5	<0.5	8 (1)
	1.1	86 (4)	100 (-)	39 (1)	3.1 (0.1)	13.7 (0.2)	3 (1)	4.5 (0.1)	8.7 (0.1)	0.93 (0.01)	<0.5	23 (1)
	10.6	38 (1)	0.7 (0.3)	<0.5	<0.5	<0.5	0.8 (0.1)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	2.3 (0.3)
	3.9	44 (1)	64 (1)	1.4 (0.2)	<0.5	8 (1)	1.5 (0.1)	3.9 (0.1)	1.5 (0.3)	<0.5	<0.5	13 (1)
	1.1	83 (8)	71 (1)	7.4 (0.1)	3.0 (0.1)	9.0 (0.1)	3.9 (0.8)	5.3 (0.1)	7.5 (0.2)	0.61 (0.05)	1.3 (0.1)	16 (1)

2.4 Aplicació de la metodologia anteriorment establerta per avaluar l'eficiència dels materials a escala de planta pilot

2.4.1 Introduction

The mining industry is a significant source of trace elements contamination in soils [1]. Besides the use of bioremediation techniques [2], the *in situ* remediation of contaminated soils by the addition of materials, focused on reducing the mobility of metals, is increasingly being applied because it is an inexpensive and more environmentally friendly approach compared to other *ex situ* engineering strategies. This remediation strategy is based on increasing the soil pH (and thus decreasing the metal leachability) and/or increasing metal sorption by increasing the number of specific sorption sites [3–5]. Materials such as organic matter, lime and phosphates have traditionally been used as amendments for the remediation of contaminated soils [6,7], and the choice of amendments has recently been extended to industrial by-products or wastes [8,9] because their use also achieves the reduction of waste disposal through the revalorisation of industrial wastes into soil recuperation actions [10]. A number of soil amendments have been investigated for the immobilisation of trace metals, including liming materials [11], phosphorus-, iron- or manganese-rich materials, zeolites and silicates [7,12]. Other by-products rich in gypsum, such as phosphogypsum and red gypsum [6,13], or rich in calcium carbonate [14–16], have also been investigated. However, the efficiency of these treatments has only been evaluated at the laboratory level, solely from their specific chemical and mineralogical composition and from the observed effect in decreasing metal leaching [9][10][11]. Conclusions drawn from tests with some materials (e.g. gypsum) are not fully consistent because their characterization is not complete and/or results appear to be site-specific. Thus, there is a general lack of data on metal sorption and acid neutralization capacity of the materials although this type of information is essential to decide the suitability of a material for soil remediation previous to the application at field scale, and for the extrapolation of results to other soil-material combinations. Moreover, no projection of the material suitability has been performed on a larger scale, such as at the pilot plant or at the field level. In a few cases, the materials were not fully characterised; therefore, their usefulness could only be investigated for a specific soil, which makes extrapolating the results to other scenarios or elucidating the mechanisms responsible for the changes in leachability difficult. Therefore, to

assess the performance of a material when it is added to any contaminated soil, information about its structural composition, acid-base neutralisation capacity and sorption capacity is required.

Here, we have evaluated and compared the potential of two industrial by-products, gypsum and calcite, at both laboratory and pilot plant scales, for the remediation of a soil contaminated by pyritic minerals. Whereas it is expected that calcite will be the main responsible for arising soil pH, the use of gypsum has the advantage of its valorisation as the waste disposal will be reduced due to its use in soil remediation. First, we conducted a systematic characterisation of gypsum and calcite that included structural analyses, the evaluation of the sorption capacity, and the determination of the acid neutralisation capacity of the materials [17]. Subsequently, a pH_{stat} leaching test [3,18] was performed to obtain the leaching curves of the major (Ca, Mg, Fe and Al) and trace (Cd, Zn, Ni, Cu, Pb and As) elements in the soil and the soil+material mixtures over a wide range of pH conditions, including the pH that results after the addition of the materials. After the experiments were performed at laboratory scale at the facilities of the Universitat de Barcelona, the proposed material mixture was also investigated at the pilot plant, at the facilities of Befesa at Huelva (Spain), to validate the results obtained and to account for the potential variability due to material and soil heterogeneity when used at a larger scale. Material efficiency was tested over a 6-month period, by regularly sampling water and soil samples from pits with non-remediated and remediated soils, which were subsequently submitted to laboratory tests aiming at elucidating the role of the amendments in modifying the leaching of major (Ca, Fe and S) and trace elements (Cd, Zn, Ni, Cu, Pb and As) from the contaminated soil.

2.4.2 Materials and methods

2.4.2.1 Samples

A contaminated soil from the southwest of Spain and two materials were used in this study. The contaminated soil originated from Aljaraque (Huelva) (ALJ2), and it had

been affected by mining and industrial activities and contained pyritic minerals. This soil was situated in a pyritic-rich formation, the Iberic Pyrite Belt, and it was exposed to mining activities and acidic drainages for decades. Materials, which were supplied by HC Energía, were:

- Gypsum (G), which is a by-product of the desulphurisation of combustion gases from a thermal power station.
- Calcite (C), which is an alkaline material used to buffer solutions from the desulphurisation process.

All samples were air-dried, sieved through a 2-mm mesh sieve and homogenised in a roller-table before the experiments.

2.4.2.2 Primary sample parameters

The pH was measured in Milli-Q water using a solution-to-soil ratio of 2.5 mL g⁻¹. The total content of trace elements in the soils and materials was determined using X-ray fluorescence. The final suspension was shaken at 30 rpm for 16 h at room temperature, centrifuged, and then the water extract was filtered and maintained at 4 °C before the analyses. The particle size distribution was determined using the pipette method [19]. The concentration of major anions in the water extracts was determined using the USEPA standard 9056 method [20], which is based on anionic chromatography using a conductivity detector, a Waters IC-Pack Anions column and a mobile phase formed by boric acid, sodium gluconate, acetonitrile and glycerin. The major cation and trace element contents of the samples were determined as described in the “Determination of major and trace elements in the extracts”. In addition to these methods, and in order to have a good estimation of the readily soluble metals, which is an information required in waste management, the water-soluble metal content in the soil was quantified by obtaining soil water extracts after equilibrating a known amount of the soil or material with Milli-Q water for 16 h, using a liquid-solid ratio of 10 mL g⁻¹ [21], and thus expressing the metal concentration in the extracts in mg kg⁻¹.

2.4.2.3 pH titration test

The neutralisation capacity of the samples within a pH range of 2 to 12 was examined using a pH titration test [22,23]. First, the initial pH of each sample (2 g) was measured in deionised water (200 mL). Then, after consecutive additions of 200 µL of HNO₃ or NaOH, the pH of the suspension was measured after 20 min of stirring. The acid and base addition was repeated until the pH range of 2 to 12 was covered. This test also permits the acid neutralisation capacity (ANC) value to be determined, which is the amount of acid or base, in meq/kg, required to shift the pH of a given sample to 4.

2.4.2.4 Trace element sorption-desorption experiments in materials

Determination of the solid-liquid distribution coefficients

Batch sorption experiments were conducted to determine the K_d of the target metals in gypsum and calcite separately, using the soil water extract as a contact solution. Two grams of each material (gypsum or calcite) were equilibrated with 20 mL of the soil water extract. The suspensions were shaken at 30 rpm for 16 h at room temperature, centrifuged (Beckman, 9630 x g), and then the supernatants were filtered (0.45 µm) and stored at 4 °C until the analyses.

The K_d values were calculated from the quantification of the trace element concentration in the initial and final contact solutions, according to the following equation:

$$K_d = \frac{(C_i - C_f) \cdot V / m}{C_f} \quad (1)$$

where m is the mass of material, V is the volume of the soil water extract, and C_i and C_f are the trace element concentrations in the initial and final contact solutions, respectively.

Estimation of the reversibly sorbed metal fraction

The trace element sorption reversibility in materials was estimated from the application of extraction tests, conducted by adding 20 mL of a solution that simulated the composition of the major species in the soil water extract (Ca (550 mg/L) and SO_4^{2-} (2830 mg/L)), to the sorption solid residues. The resulting suspension was shaken for 16 h at room temperature and then centrifuged. The supernatants were filtered and stored at 4 °C until the analyses.

2.4.2.5 Preparation of soil+material mixtures at laboratory scale

The mixtures of soil and materials (soil+gypsum (ALJ2+G) and soil+calcite (ALJ2+C)) were prepared at laboratory scale at 10% doses (90 g soil/10 g material), as a commitment between the amount used and efficiency of the materials, as suggested by previous studies (unpublished results). Additionally, mixtures with the two materials were also prepared (80 g soil/10 g calcite/10 g gypsum; ALJ2+GC). To simulate the field conditions, the mixtures were subjected to 3 drying-wetting cycles, which consisted of rewetting the mixtures at field capacity, maintaining them in closed vessels at 40 °C for 24 h and then drying them in open vessels at 40 °C for 48 h [24]. These mixtures were homogenised in a rotary shaker for 24 h before collecting subsamples for the structural analyses and leaching experiments.

2.4.2.6 Structural analyses of the samples

The samples were ground before being analysed using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX). The minerals were qualitatively analysed using XRD with a Bruker D8I instrument. This instrument operates with Ni-filtered Cu K_α radiation at 40 kV and 40 mA. The diffractograms were obtained from 3 to 70° 2 θ at a scan step of 0.05° 2 θ with a counting time of 3 s. The morphology and chemical composition of the samples were analysed using JEOL JSM 5400 and JEOL 6460LV scanning electron microscopes that were operated at an acceleration voltage of 20 kV. Both instruments were equipped

with a probe for energy dispersive X-ray spectroscopy measurements. The samples were coated with a gold film before analysis.

The specific surface area of the materials was determined using N₂ adsorption measurements in liquid nitrogen with a Micromeritics ASAP 2010. The samples were degassed for 2 h at 150 °C in vacuum before analysis.

2.4.2.7 Application of the pH_{stat} leaching test to soil and soil+material mixtures originated at laboratory

The pH_{stat} test is based on the CEN/TS 14429 test [22,25] and examines the element release as a function of the pH. From the information provided by the pH titration test, the approximate amount of HNO₃ or NaOH required to obtain a given pH value, usually between 2 and 12, in the final suspension was calculated for a minimum of 7 extracts. A suitable amount of acid or base was added to 6 g of sample that was suspended in a given volume of deionised water to yield a liquid–solid ratio of 10 mL/g. The sample suspensions were shaken with a rotary mixer for 7 days. Following the separation of the liquid phase through centrifugation and filtration (0.45-µm), the final pH of the leachates was measured and the major and trace elements in the extracts were determined.

2.4.2.8 Experiments at pilot plant scale

The pilot plant was located at Nerva (Huelva, Spain), within the facilities of BEFESA GRI Company. The pilot plant consisted of two pits, of around 20 m³ each (5 m x 5 m x 0.7 m). One pit contained the contaminated soil (non-remediated soil, ALJ2), whereas the other pit contained a mixture of the contaminated soil with gypsum (10%) and calcite (10%) as amendments (remediated soil, ALJ2+GC). One of the challenges to scale-up this kind of remediation strategies from laboratory to pilot plant is to control the heterogeneity and maintain the representativeness of the amendment, soil and their mixture at the pilot plant, especially considering their intrinsic constitutional heterogeneity. To prepare the mixture it was necessary to use scales with a 1 m² of

dimension and 3000 kg of maximum weight. The homogenization of the soil and material mixture was carried out with a biconical mixer of 1 m³ of capacity with an estimated production of 5 t/h. After filling the pits with the corresponding contaminated soil and soil+materials mixture, they were allowed to stabilize for a few days. The first sampling was carried out seven days after filling the pits (1M sample), and three additional samplings 3, 5 and 6 months after the start of the pilot-plant experiments (3M, 5M and 6M samples) were subsequently carried out. At every sampling, soil samples of around 1 kg each were taken at four positions randomly chosen, down to 15 cm in the soil profile. Composite samples were prepared when required. All soil samples were air-dried, sieved through a 2-mm mesh sieve and homogenised in a roller-table before the experiments. The samples were subsequently submitted to various tests to elucidate the role of the amendments in decreasing the leaching of the contaminants in the remediated soil. Therefore, both pH titration and pH leaching tests were also applied to samples originated from the pilot plant. Each pit had also four manholes (one per pit channel, each channel representing a 1.25 m x 5 m longitudinal section of the pit) aiming at sampling the leachates originated from periodic irrigation and/or rain events. Leachates from the four manholes were thus collected 4 and 5 months after the start of the experiments.

2.4.2.9 Determination of major and trace elements in the solutions

The major and trace elements were determined using a Perkin-Elmer Model OPTIMA 3200RL ICP-OES equipped with a Perkin-Elmer AS-90 Plus autosampler. The following emission lines were used for each element determined (nm) Cd: 214.440 and 228.802; Cu: 324.752 and 327.393; Pb: 220.353; Zn: 206.200 and 213.857; Ca: 315.887 and 317.933; Fe: 259.939 and 239.562; Al: 308.215; Mg: 279.077 and 285.213; As: 188.979 and 193.696; and Ni: 231.604. The detection limits of the inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) were 0.01 mg L⁻¹ for Cd and Cu; 0.025 mg L⁻¹ for Zn; 0.02 mg L⁻¹ for Fe, 0.1 mg L⁻¹ for Ca, Mg and Ni; 0.2 mg L⁻¹ for Pb; 0.5 mg L⁻¹ for As and Al.

A Perkin-Elmer ELAN 6000 inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), equipped with a PerkinElmer AS-91 autosampler, was used for the lowest trace

element concentrations. Several element isotopes (^{111}Cd , ^{112}Cd and ^{114}Cd ; ^{63}Cu and ^{65}Cu ; ^{208}Pb ; ^{66}Zn , ^{67}Zn and ^{68}Zn ; ^{75}As ; and ^{60}Ni and ^{62}Ni) were measured to detect and control for possible isobaric or polyatomic interferences. Hydride generation was used in the solutions containing high chloride concentration prior to As determination. To correct for instabilities in the ICP-MS measurements, ^{103}Rh was used as an internal standard with a concentration of $200 \mu\text{g L}^{-1}$ in all of the samples. The detection limits of the ICP-MS measurements were $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd, $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb, $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cu and $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ for As, Ni and Zn.

2.4.3 Results and discussion

2.4.3.1 Characterization of soil and materials

Basic characterisation and major and trace elements

The ALJ2 soil had an extraordinary low pH (2.4, obtained at the 1:2.5 ratio), which was consistent with the exposure to the mining activity of the zone [26], a loam texture (34% sand and 18% clay with respect to the mineral matter content) and a high soluble sulphate content (28300 mg/kg soil). Gypsum and calcite had basic pH values quantified at the 1:2.5 ratio (7.8 and 9.3, respectively).

Table 1 summarises the total major and trace element contents in the soil and materials as well as the concentrations of water-soluble elements in the soil. The total trace element contents in soil, with the exception of Ni and Cd, were greater than the intervention limits established by the Junta de Andalucía, Spain [27] for soils aiming at industrial use. The contents of water-soluble trace elements were compared with the criteria for acceptable waste limits at landfills for non-hazardous waste established by the European Council decision 2003/33/CE [28]. The comparison indicated that the soil could be considered as a hazardous waste in the case of excavation due to the high water-soluble concentrations of several metals, especially Cu, Pb and Zn, because their concentrations (160, 20, and 175 mg/kg, respectively) were greater than their threshold limits (50, 10 and 50 mg/kg, respectively).

The results also revealed that the concentrations of As and heavy metals in the materials were several orders of magnitude lower than in the soil. Therefore, the addition of materials could lead to a dilution of the total concentration of the contaminants according to the dosage used.

Table 1. Total content (TC) of major and trace elements in soil and materials, as well as water soluble (WS) content in soil (mg kg^{-1} , mean values; $n=3$).

Sample	ALJ2				Gypsum (G) TC	Calcite (C) TC	ALJ2+G TC	ALJ2+C TC	ALJ2+GC TC
	TC	JA	WS	EC					
Fe	187200	-	6400	-	4804	2480	168900	168700	150500
Ca	10800	-	5500	-	294040	397700	39200	49500	77900
Al	10230	-	420	-	8413	753	10050	9280	9100
Mg	410	-	250	-	1106	893	480	460	530
Cd	30	30	0.4	1	< lq	2	25	25	22
Zn	3200	3000	175	50	14	7	2920	2920	2590
Cu	1300	1000	160	50	6	5	1140	1140	1020
Pb	10300	2000	20	10	6	3	9230	9230	8200
As	1000	300	4	2	5	1	865	865	770
Ni	30	750	5	10	4	1	27	27	25

l.q. limit of quantification; RSD < 5%.

JA: Intervention limits for soils with industrial use established by the Junta de Andalucía, Spain [27].

EC: European Commission decision thresholds for waste management. Disposal of non-hazardous waste (European Council 2003).

Structural and specific surface area characterisation

The mineralogy of the ALJ2 soil was dominated by pyrite ($\text{FeS}_{1.96}$) with the presence of quartz, gypsum and anglesite (**Figure 1a**). The SEM–EDX analysis revealed the presence of particles compatible with pyrite, enriched in Si, Ca, Fe and S (**Figures 1b and 1c**).

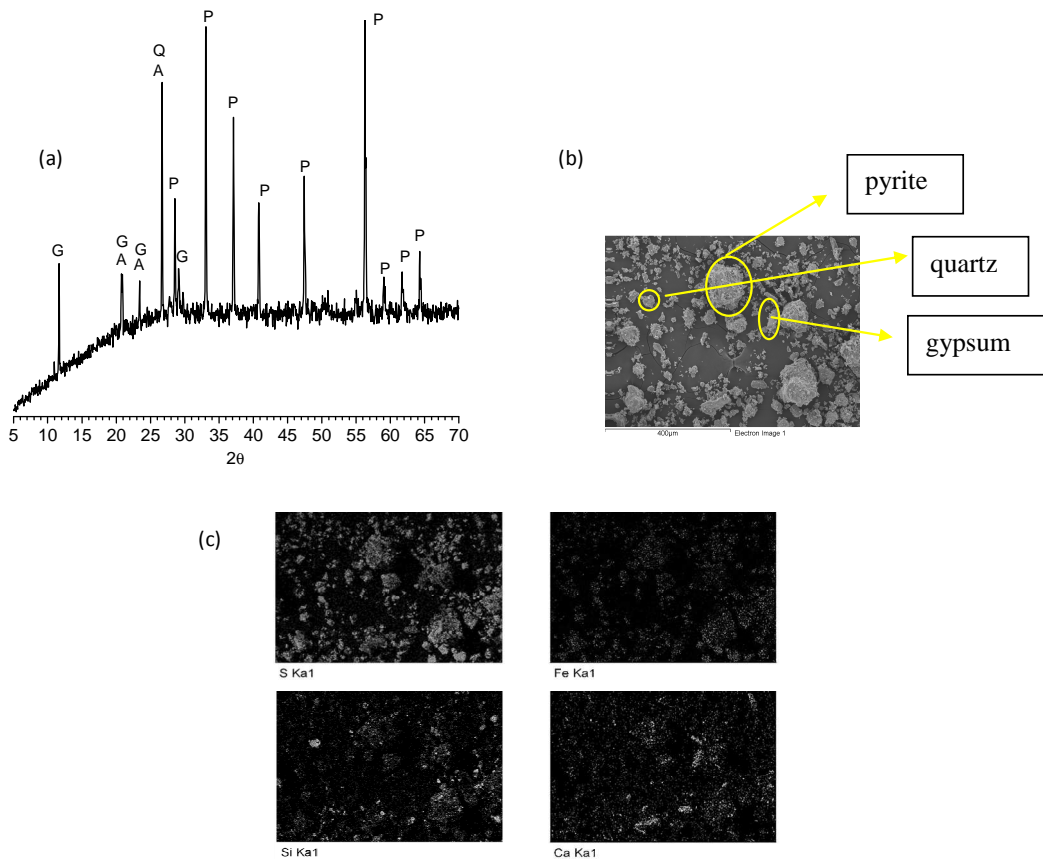


Figure 1. XRD pattern (a), SEM micrographs (b) and EDX mapping (c) of the ALJ2 soil. Q= quartz (PDF 00-46-1045), A= anglesite (PDF 01-89-3750), G=gypsum (PDF 04-10-9409) and P=pyrite (PDF 01-73-8127).

The XRD pattern of gypsum was compatible with a single phase of gypsum and was in good agreement with the SEM micrograph, which revealed a particle with block morphology (**Figure 2**). The XRD pattern of calcite confirmed that this material was not a pure calcite phase, as small reflections from another polymorph of CaCO_3 , vaterite, and a calcium silicate phase, plombierite (**Figure 3**) were present. The SEM micrograph revealed a platelet particle morphology with small sponge particles on the surface. The presence of spherical particles in the EDX spectra was also remarkable (not shown), which were compatible with a calcium silicate phase.

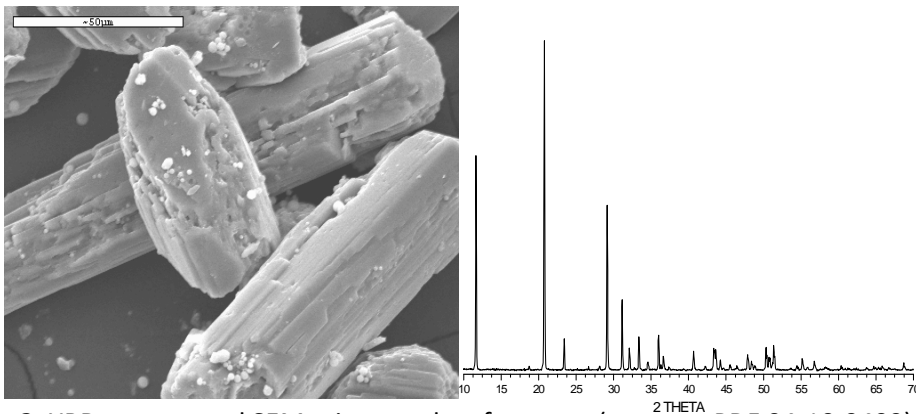


Figure 2. XRD pattern and SEM micrographs of gypsum (gypsum: PDF 04-10-9409).

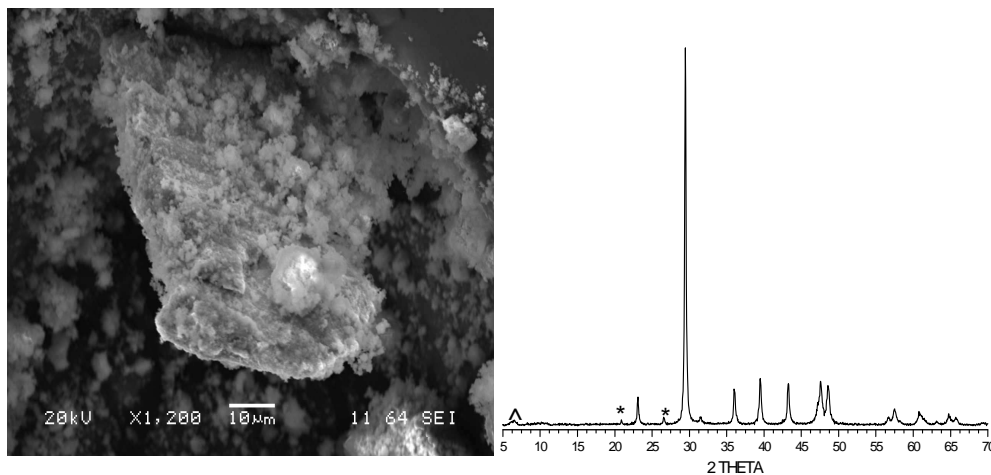


Figure 3. XRD pattern and SEM micrographs of calcite (calcite: PDF 00-05-586, vaterite (*): PDF 01-74-1867 and plumbierite (^): PDF 00-29-0331).

The textural analysis of the amended soil showed an increase of the surface area with respect to the untreated ALJ2 soil as a consequence of the addition of gypsum and calcite, since these materials exhibited a much higher surface area than the untreated soil (**Table 2**). Therefore, the added materials will help to the heavy metal immobilization because they can play a role not only as pH regulator but also providing a higher sorption surface.

Table 2. BET surface of the untreated soil (ALJ2), the soil amended with gypsum (10% w/w) and calcite (10% w/w) (ALJ2+GC) and the materials gypsum (G) and calcite (C).

	ALJ2	ALJ2+GC	G	C
Surface area (m ² /g)	0.55	6.39	10.81	5.79

Trace element sorption-desorption capacity of the materials

Table 3 summarises the K_d values obtained for As and metals in all the materials. Whereas the trace element K_d values for calcite were greater than for gypsum (especially in the case of Cd), there was a larger effect of the metal because the K_d values varied within three orders of magnitude for the same element, especially Cd and Pb. The reason for this result may be due to the higher pH of the sorption with the calcite and the precipitation caused by the high carbonate content of the materials. In fact, the sequence of the trace element K_d values in calcite and gypsum followed the sequence of their solubility product constants (K_{sp}) with carbonates and sulphates, respectively [29]. For example, the high K_d (Pb) in the gypsum can be explained by its low K_{sp} values with sulphates ($10^{-7.8}$), whereas the trace elements with the highest K_d values in calcite, such as Cd and Pb, were those with the lowest K_{sp} values with carbonates ($10^{-11.8}$ and $10^{-13.5}$, respectively). Nickel had the lowest K_d , which was consistent with its highest carbonate K_{sp} ($10^{-8.2}$) among the trace elements examined [29].

Whereas the K_d differed among the investigated scenarios, the sorption reversibility was similar and low for all the considered element+material combinations because the extraction yields were less than 10 % (**Table 3**). Therefore, the K_d alone is a good parameter for predicting the suitability of the material in terms of the increase in the sorption capacity of the resulting soil+material mixtures because the reversibility of the process was low and similar among all the investigated cases.

Table 3. Solid-liquid distribution coefficient values, K_d ($L\ kg^{-1}$; mean values (SD); $n=3$) and desorption yields (%; mean values (SD); $n=3$) of trace elements in the materials.

		Gypsum	Calcite
As	K_d	8000 (2000)	10000 (600)
	% desorption	<0.5	<0.5
Cd	K_d	5.4 (0.1)	44000 (-)
	% desorption	4.6 (0.1)	<0.5
Cu	K_d	250 (30)	1450 (70)
	% desorption	<0.5	<0.5
Ni	K_d	2.3 (-)	3.5 (0.8)
	% desorption	10 (-)	7.1 (0.2)
Pb	K_d	2000 (-)	> 10^5
	% desorption	<0.5	<0.5
Zn	K_d	5 (2)	45 (1)
	% desorption	2.1 (0.6)	0.70 (0.03)

The K_d values for calcite and gypsum cannot be compared with reported data for similar materials, as these data are not available to our knowledge in the open literature. Considering the low doses at which the materials are applied to the contaminated soils, a material may significantly increase the retention of the contaminants if its K_d exceeds that of the soils by at least two orders of magnitude. Materials with a K_d less than or similar to that of the soil should not be a candidate for soil remediation. Two different approaches can be used here to estimate the K_d values in the ALJ2 soil to allow comparison with the K_d in the materials. One approach is based on the equations proposed by Sauvé [30], which accounts for the pH, total metal content, and the soil organic matter (SOM). In our case, this model was not fully applicable because the ALJ2 soil had soluble and particulate contamination. However, a simpler equation based solely on the pH of the soil can be used. The second approach is based on calculating the *in situ* K_d as the ratio of the total element content

versus the soil water extract element contents. The resulting *in situ* K_d values for the ALJ2 soil were as follows ($L\ kg^{-1}$): As, 2500; Cd, 740; Cu, 70; Ni, 50; Zn, 180; and Pb, 5140. These values were generally greater than those determined using the soil pH equation; thus, they represent a considerably more conservative prediction. Therefore, calcite could be a promising material for certain elements, such as Cd and Pb, even when considering the most demanding scenario defined by the use of the *in situ* K_d , whereas the use of gypsum would not lead to a significant increase in the metal sorption capacity in soil+gypsum mixtures.

2.4.3.2 Application of titration and pH_{stat} leaching tests to soil, materials and soil+material mixtures originated at laboratory scale

Evaluation of the neutralisation capacity by the application of the titration test

The changes in pH after the addition of acid (positive scale) or base (negative scale) to the soil and materials suspensions, as well as the ANC values were evaluated (**Figure 4**). The ANC values were positive or negative depending on the initial pH of the samples. The negative value observed for the ALJ2 soil, -86 meq/kg, was consistent with the initial soil pH being less than 4. The materials had a considerably greater ANC than the soil, which suggest that these materials would be appropriate for increasing the soil pH and improving the soil buffering capacity. Calcite had the highest ANC value (16870 meq/kg, whereas the gypsum ANC was 1155 meq/kg), which was among the highest values that have been previously reported [17,31]. Regarding soil+material mixtures, gypsum did not significantly improve the ANC in the resulting mixture, as it increased only up to -62 meq/kg. This result suggests that the effect of adding gypsum is virtually negligible when the pH of the soil is highly acidic. The addition of calcite increased the pH of the mixture and significantly increased the ANC value (1054 meq/kg). The results improved when the two materials were added simultaneously, with a resulting ANC value of 1513 meq/kg in the ALJ2+GC mixture. These results suggest that the addition of gypsum has a potentially beneficial effect when added to an already neutralised soil.

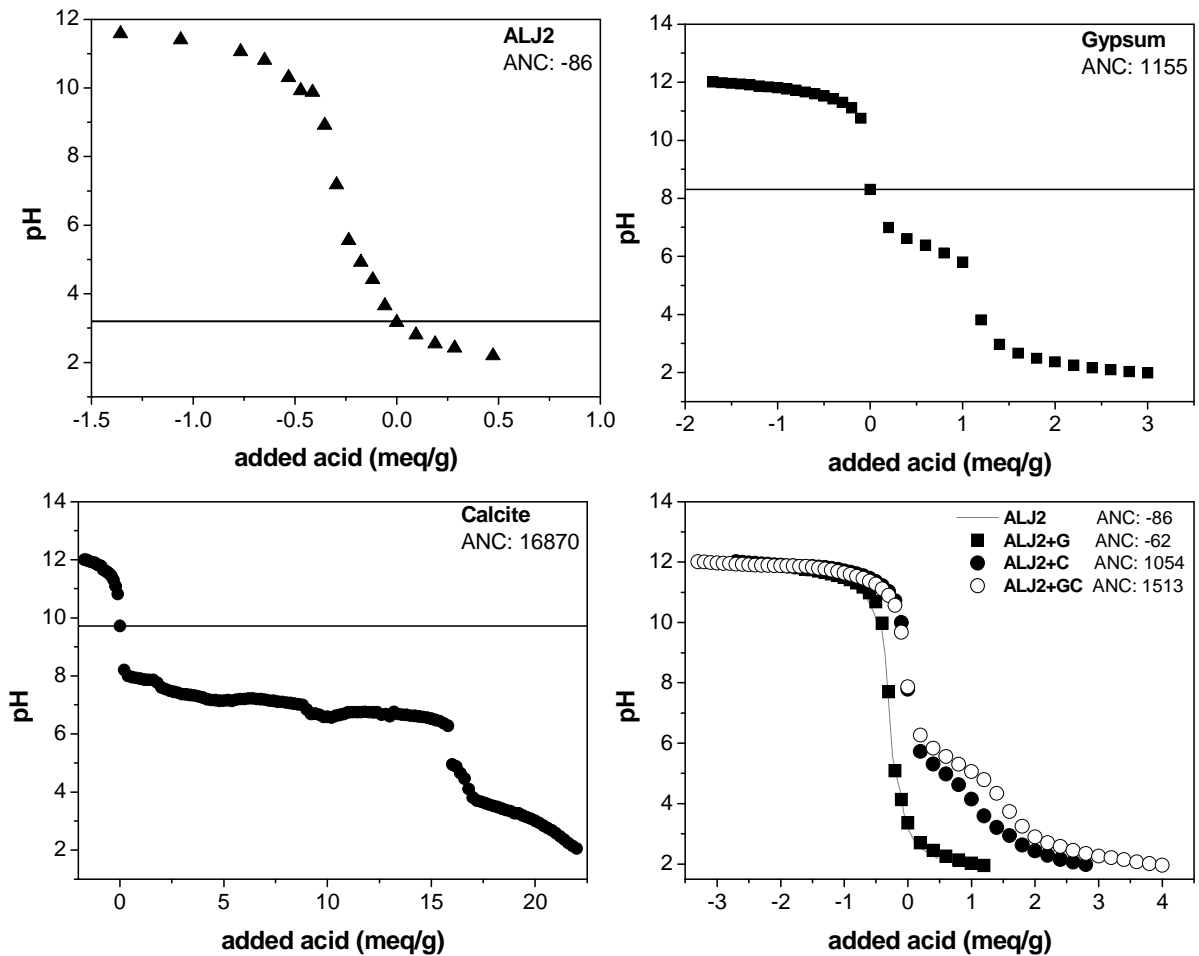


Figure 4. pH titration curves and ANC values (meq kg^{-1}). The horizontal line indicates initial pH.

Application of the pH_{stat} leaching test to soil and soil+material mixtures

- *Extraction of major elements*

Figure 5 plots the extraction curves of Ca, Mg, Al and Fe in the soil and soil+material mixtures. **Table 4** lists several extraction yields for significant acidic and basic pH values.

The leaching curves of Ca and Mg were similar for the ALJ2 soil, with increased leaching when the pH decreased. The Ca and Mg concentrations in the extract at the more acidic pH level approached the total content, with extraction yields of approximately 70%. The addition of calcite modified the Mg and the Ca leaching curves in the mixtures because calcite phases were solubilised at pH values less than 6,

especially for Mg, which had extraction yields close to 100%. The addition of gypsum did not induce a change in the pattern of the Ca leaching curve, although it led to a decrease in the Ca extraction yields to 20% because the addition of gypsum induced a considerably greater total Ca concentration in the mixtures and gypsum was less soluble than calcite under acidic pH conditions. This behaviour was also observed in the ALJ2+GC mixture.

The aluminium leachability in the ALJ2 soil increased under acidic pH conditions and was lower under basic pH conditions, as expected by the presence of amorphous hydroxide and hydroxysilicate phases [32]. For the mixtures, the Al leaching was similar to that of the initial soil, although slightly greater under the acidic pH conditions in the mixtures where gypsum was present, with extraction yields close to 10%.

The pH_{stat} curves for Fe in the ALJ2 soil revealed that the Fe leachability was only significant at pH values less than 4, which was consistent with the solubility of Fe hydroxides, such as ferrihydrite [33]. The presence of insoluble, pyritic materials did not affect the Fe leaching curve. The addition of materials did not substantially modify the Fe leaching curves.

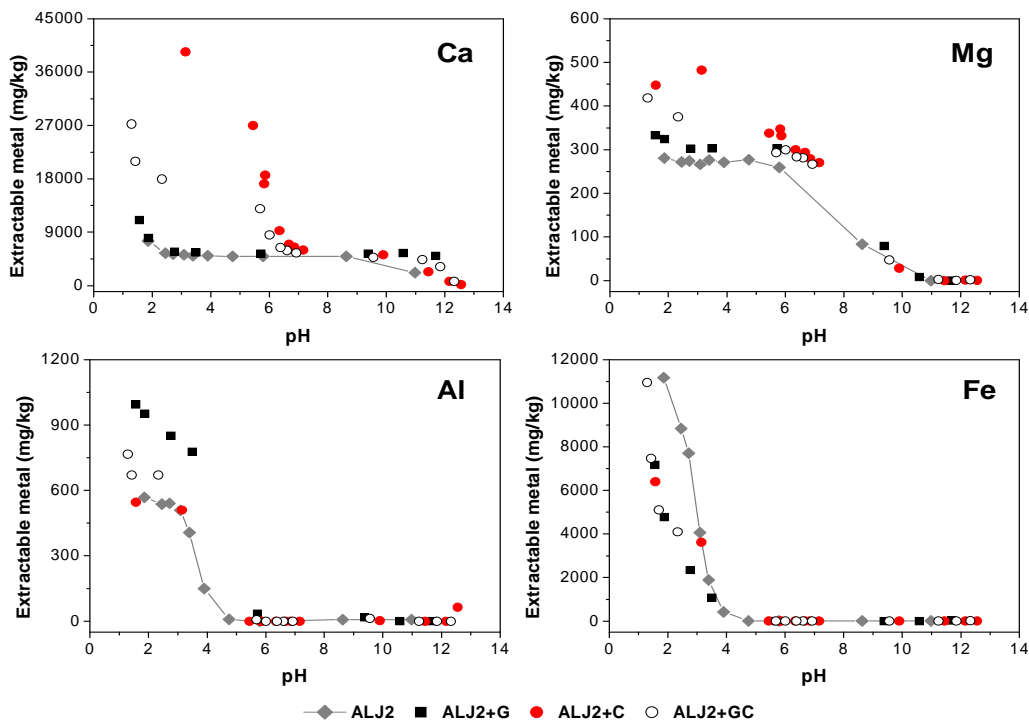


Figure 5. pH_{stat} leaching curves for major elements at laboratory scale.

Table 4. Extraction yields under acidic, basic and medium pH conditions obtained from the application of pH_{stat} leaching tests at laboratory scale (%; mean values (SD); n = 3-6).

Sample	ALJ2	ALJ2+G	ALJ2+C	ALJ2+GC									
pH	11	4.8	1.9	5.7	11.7	5.7	1.9	11.4	5.5	1.6	11.2	5.7	1.7
Ca	20 (-)	43 (2)	70 (1)	12.8 (0.2)	13.8 (0.1)	21 (1)	4.7 (0.3)	55 (19)	73 (7)	5.7 (0.1)	17 (2)	31 (1)	
Mg	<0.5	63 (4)	67 (1)	<0.5	63 (1)	68 (4)	<0.5	74 (24)	98 (3)	<0.5	56 (7)	78 (1)	
Al	<0.5	<0.5	5.3 (0.2)	<0.5	<0.5	9.5 (0.7)	<0.5	<0.5	5.9 (0.1)	<0.5	<0.5	8.0 (0.3)	
Fe	<0.5	<0.5	5.7 (0.2)	<0.5	<0.5	2.8 (0.1)	<0.5	<0.5	3.8 (0.6)	<0.5	<0.5	3.4 (0.4)	
Cd	<0.5	0.9 (-)	2.2 (-)	<0.5	1.1 (0.1)	1.6 (0.1)	<0.5	0.8 (0.3)	3 (1)	<0.5	0.88 (0.08)	1.9 (0.5)	
Zn	<0.5	4.4 (0.5)	7 (1)	<0.5	3.7 (0.3)	7.6 (0.3)	<0.5	4.7 (1.8)	7.6 (0.1)	<0.5	5.0 (0.9)	8.4 (0.4)	
Cu	<0.5	1.7 (0.6)	19 (1)	<0.5	<0.5	15 (1)	<0.5	<0.5	15 (1)	<0.5	<0.5	17 (1)	
Pb	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	2.1 (0.2)	<0.5	<0.5	1.4 (0.1)	
As	0.7 (-)	<0.5	1.8 (-)	<0.5	<0.5	0.9 (0.1)	<0.5	<0.5	1 (1)	<0.5	<0.5	<0.5	
Ni	<0.5	15 (-)	18 (4)	<0.5	19 (1)	32 (2)	<0.5	19 (7)	27 (1)	<0.5	24 (2)	32 (1)	

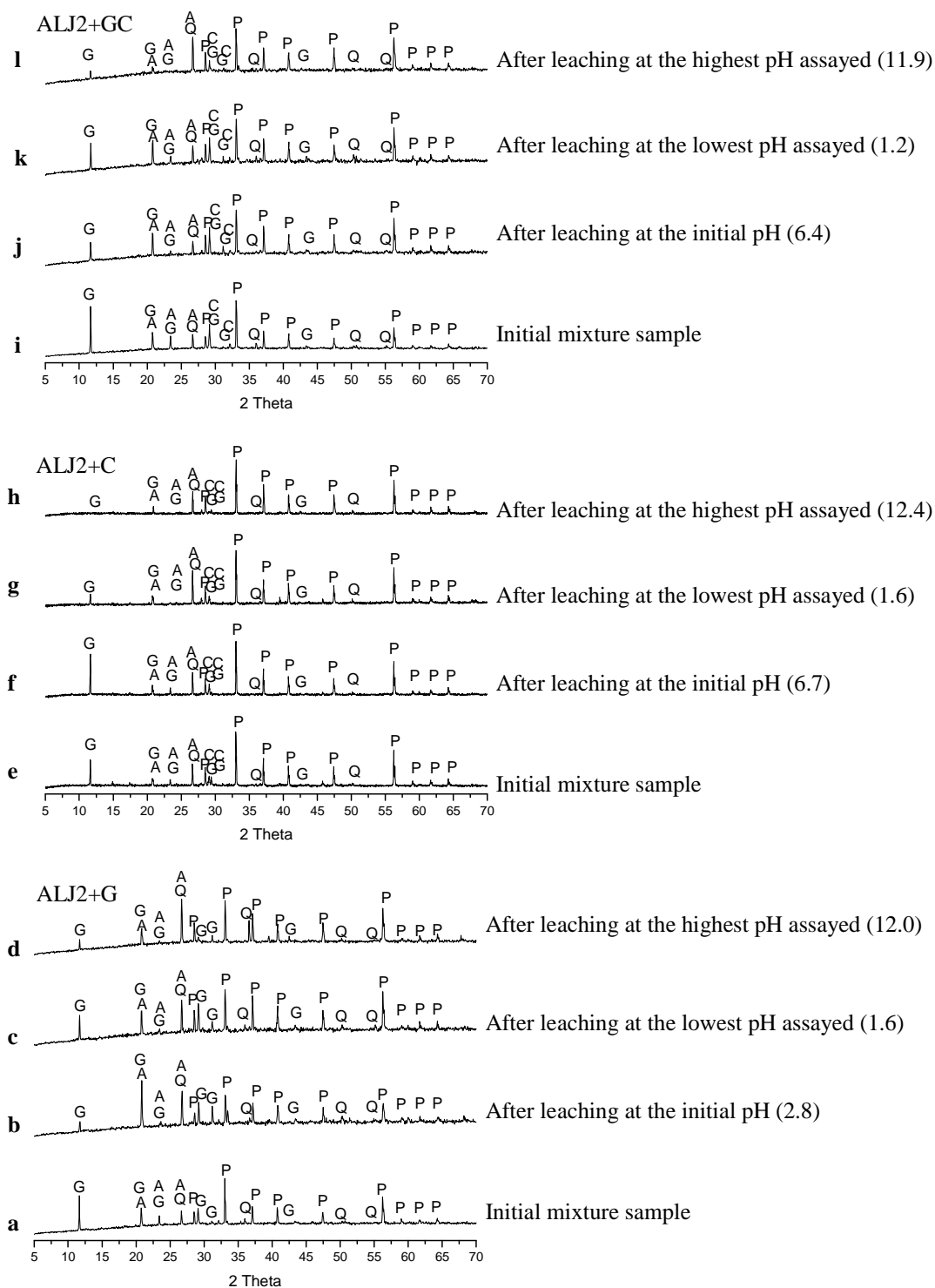


Figure 6. XRD pattern of mixtures of ALJ2 with gypsum, calcite and gypsum+calcite: initial (a, e and i); after leaching at the initial pH (b, f and j); after leaching at an acid pH (c, g and k); and after leaching at a basic pH (d, h and l). Q= quartz (PDF 00-46-1045), A= anglesite (PDF 01-89-3750), G=gypsum (PDF 04-10-9409), C=calcite (PDF 00-05-586) and P=pyrite (PDF 01-73-8127).

The results obtained from the application of the pH_{stat} leaching test were compared with the XRD analyses of selected samples of the soil and soil+material mixtures, before and after leaching (**Figure 6**). No new crystalline phases were formed as a consequence of the preparation of the mixtures. The examination of the soil+gypsum mixture residues after leaching (**Figures 6b – 6d**) revealed that gypsum was unstable at both extreme pH levels, which was confirmed by the absence of diffraction peaks and/or a decrease in their intensities. The remainder of the phases were stable over the entire pH range. Regarding the soil+calcite mixture, it was difficult to analyse its pH stability using XRD analyses due to the strong overlapping of the primary reflection of calcite (29.4°) with the other phases of gypsum.

Extraction of trace elements

Figure 7 presents the pH_{stat} leaching curves for Cd, Zn, Cu, Pb, As and Ni, and **Table 4** lists several extraction yields at specific pH values. In the untreated ALJ2 soil, the leached concentrations of the trace elements exhibited strong pH dependence. The pattern of the leaching curves was similar for all trace elements. The maximum leachability was observed under the most acidic pH condition investigated; the extraction yields were the highest (19%) for Cu, whereas Pb had the lowest extract yield (<0.5%). This behaviour is consistent with a decrease in pH and the related increase in the competition with protons for negative sorption sites, the decrease in the total amount of negative sorption sites and the increase in solubility of several solid phases [34].

However, the extractability generally decreased to almost negligible values under neutral and basic pH conditions, with the exception of As, which exhibited a slight increase in leachability under basic pH conditions due to the anionic character of the As species in oxidised soils [35]; although in terms of extraction yields, it was less than 1%.

The concentrations of Cd and Ni in the extracts were less than their corresponding threshold limits in all ranges of pH. In contrast, for the others metals, a pH greater than

6 was required to be under the threshold limit, except for As, which required a pH between 2 and 10.

The addition of materials did not significantly modify the pattern of the leachability curves, and only minor changes were observed, especially in the acidic pH range. This result was most likely due to the solubility of the materials at extremely low pH values, although these differences in the trace element concentrations were negligible when the comparison was made on the basis of the extraction yields (**Table 4**), as in the case of Pb, whose maximum extraction yield at the lowest pH assayed was always less than 2%, whereas at the highest pH assayed, the yields were less than 0.5% for all samples. Therefore, this soil presents a greater environmental risk under lower pH conditions.

Due to the varying ANC values of the soil and soil+material mixtures, achieving acidic pH conditions in the soil was easier than in the mixtures, which is an additional beneficial effect of the addition of the materials. For example, in the case of the ALJ2 soil, it was necessary to add 350 meq/kg of acid to decrease the pH of the soils to 1.9, whereas for the ALJ2+C mixture, it was necessary to add a considerably greater amount of acid, 2760 meq/kg, to reach the same pH level.

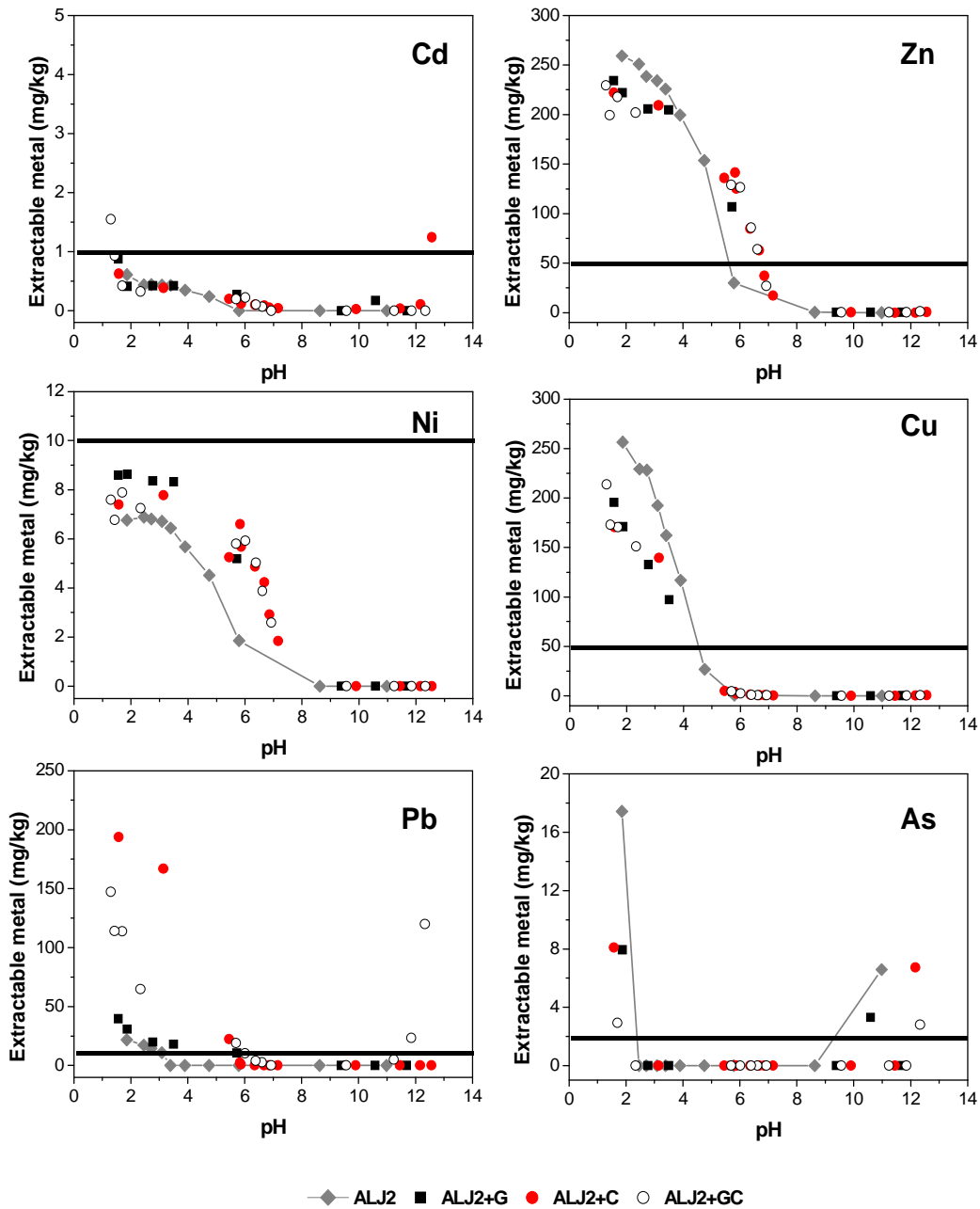


Figure 7. pH_{stat} leaching curves for trace elements at laboratory scale. The horizontal line indicates the threshold limits for non-hazardous waste.

In addition to considering the beneficial effect of the materials in front of the response of the contaminated soil to an acid or a basic stress, the detailed examination of the initial situation of the resulting mixtures is required to better assess the efficiency of adding the materials. **Table 5** presents the leaching data for trace elements in the initial situation of the soil and the soil+material mixtures and the threshold limits established by the European Council decision[28]. The As concentration in the extracts were always less than the quantification limit. The addition of gypsum to the ALJ2 soil did not lead to a significant change in the pH, and thus, it only produced slight changes in the trace element concentrations in the extracts, which were still greater than the threshold limits. The changes could primarily be attributed to the dilution effect of the soil, especially for Cu and Zn, and to the minor increase in the soil pH and the low K_d values obtained for the trace elements in the gypsum. Conversely, the addition of calcite increased the pH to a neutral value, which caused a significant decrease in the trace element concentration in the extracts that was considerably greater than that due to the 10% dilution effect caused by the addition of the material. Similar effects were observed by other authors, for some of the metals studied here, when adding CaCO_3 -rich by-products to metal-contaminated soils [14,15]. The increase in the soil pH led to a higher metal sorption and consequently to a decrease in the trace element leachability. This finding is consistent with the high K_d values obtained for Pb and Cd in the calcite. The combination of both materials also produced a decrease in the trace elements leaching due to the higher pH of mixture, with a slightly higher efficiency than that when using calcite alone. Therefore, it should be noted that the trace element concentration in the extracts obtained from ALJ2+C and ALJ2+GC mixtures decreased under the threshold limits, with the exception of Zn when using only calcite. From the obtained results, it was observed that although the addition of gypsum to the contaminated soil was a good strategy from the waste valorisation standpoint, its use alone could not sufficiently decrease the trace element leachability in the amended soil. Thus, calcite was a required to be used because of the increase in the soil pH and the corresponding increase in the soil sorption capacity. Therefore, it was decided to use a mixture of calcite+gypsum for the experiments performed at the pilot plant scale.

Table 5. Trace element leaching in the laboratory samples at their initial pH (mg/kg and %; mean values (SD); n=3-6).

		ALJ2	ALJ2+G	ALJ2+C	ALJ2+GC	EC*
pH		2.5	2.8	6.7	6.9	-
Cd	mg/kg	0.38 (0.03)	0.42 (0.03)	0.09 (0.03)	<lq	1
	%	1.6	1.7	0.3	<lq	-
Cu	mg/kg	214 (5)	133 (7)	0.7 (0.1)	0.45 (0.01)	50
	%	18	12	0.1	0.04	-
Ni	mg/kg	6.4 (0.1)	8.4 (0.2)	4.2 (0.1)	2.6 (0.4)	10
	%	22	31	16	11	-
Pb	mg/kg	23.8 (0.2)	19.8 (0.4)	<lq	<lq	10
	%	0.2	0.2	<lq	<lq	-
Zn	mg/kg	240 (13)	205 (10)	63 (5)	27 (6)	50
	%	7.8	7	2	1	-

lq: limit of quantification

* European Commission decision thresholds for waste management. Disposal of non-hazardous waste (European Council 2003).

2.4.3.3 Experiments with samples originated at pilot plant scale

Total metal concentrations in soil samples

The mean values of the total element contents in ALJ2 and ALJ2+GC soil samples and in the materials, deduced from the analyses of individual samples, are shown in **Table 6**.

Table 6. Element total content in soil and material samples (mg kg⁻¹; mean values (SD); n=4).

	Ca	Fe	S	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
ALJ2_1M	7700 (700)	153000 (6000)	131000 (2000)	10 (1)	1500 (60)	3320 (90)	1200 (20)	41 (2)	12000 (600)
ALJ2_3M	11000 (1000)	163000 (6000)	125000 (2000)	13 (2)	1130 (50)	2910 (80)	1040 (20)	27 (1)	11100 (500)
ALJ2_5M	8900 (900)	170000 (4000)	134000 (1000)	11 (1)	1210 (40)	3200 (100)	1000 (20)	30 (1)	12100 (200)
ALJ2_6M	11000 (1000)	161000 (9000)	136000 (4000)	12 (2)	1450 (70)	3330 (70)	980 (20)	37 (2)	13300 (1000)
ALJ2+GC_1M	118000 (3000)	149000 (2000)	137000 (3000)	6 (1)	930 (60)	2300 (100)	680 (30)	29 (1)	9500 (500)
ALJ2+GC_3M	96000 (3000)	129000 (2000)	121000 (2000)	10 (2)	730 (40)	2100 (100)	650 (30)	21 (1)	9200 (500)
ALJ2+GC_5M	94000 (2000)	133000 (3000)	125000 (3000)	7 (1)	740 (50)	1980 (70)	660 (20)	23 (1)	8900 (300)
ALJ2+GC_6M	97000 (3000)	146000 (1000)	132000 (2000)	9 (3)	990 (50)	2400 (200)	750 (40)	33 (1)	10600 (800)
Gypsum (G)	294000 (-)	4804 (-)	n.a.	4 (-)	6 (-)	14 (-)	5 (-)	< lq	6 (-)
Calcite (C)	397700 (-)	2480 (-)	n.a.	1 (-)	5 (-)	7 (-)	1 (-)	2 (-)	3 (-)

n.a.: not analyzed; < lq: lower than quantification limit

Regarding major elements, the concentration of Fe and S was remarkably high in the soil samples because the ALJ2 soil was situated in a pyritic-rich formation, and they were consistent with a disulphide stoichiometry (FeS_2). In the case of S for ALJ2+GC mixture, the dilution effect caused by the addition of the materials was not appreciated, as the gypsum material was also a S source. The content of Ca in ALJ2+GC soil increased with respect to the ALJ2 soil due to the addition of the calcite and gypsum materials.

The high trace element content in the ALJ2 soil was the result of the presence of pyritic sludges in the soils. With the exception of Ni, the total concentrations were over the threshold limits for industrial use of the Junta de Andalucía (1999) (Spain) [27](**Table 7**).

Table 7. Threshold limits for industrial soils (total content; mg kg^{-1}) [27].

As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
300	30	1000	750	2000	3000

The total concentration values presented a variability lower than 15% for major elements and trace elements with the exception of Ni (25%) and Cd (18%) in the ALJ2+GC soils. This variability was higher than that observed at laboratory scale in previous studies (**section 2.4.3.1**), due to the higher heterogeneity between the soils sampled from the pilot plant pits and the samples analyzed at laboratory scale (**Figure 8**). Due to the larger scale, pilot-plant soils were not grounded or sieved before experiments or sampling, and the individual samples taken reflected the constitutional heterogeneity of the soils. This fact suggested that subsequent leaching studies at laboratory level should be better carried out with composite samples instead of with individual samples.

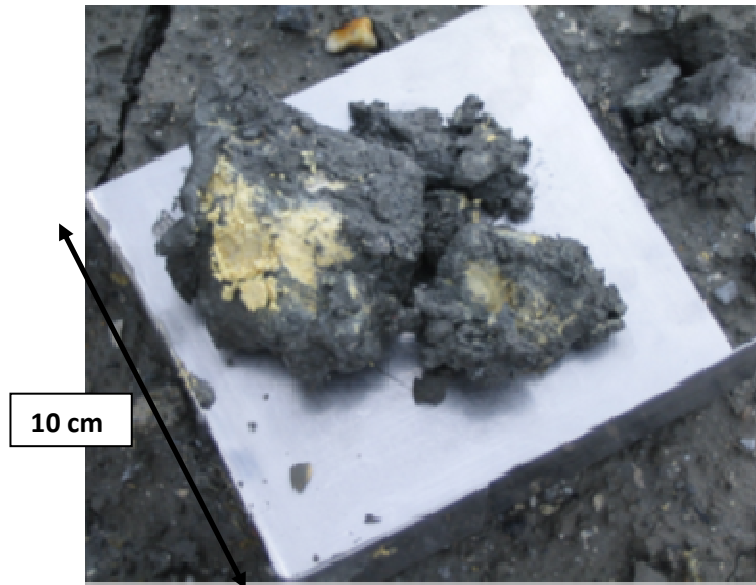


Figure 8. Detail of a ALJ2 soil sample.

Neutralization capacity of the mixtures

Table 8 summarizes the mean of initial pH (calculated in the conditions of the pH titration test) and the ANC values of individual samples, whereas **Figure 9** shows, as an example, the titration curves showing the changes in pH after the addition of acid (positive scale) or base (negative scale) for ALJ2 and ALJ2+GC soils in 1M and 5M samples.

Table 8. pH and ANC (meq kg⁻¹) values of ALJ2 and ALJ2+GC soil samples (mean values (SD); n=4).

	ALJ2		ALJ2+GC	
	pH	ANC	pH	ANC
1M	2.7 (0.2)	-2600 (100)	7.5 (0.1)	1200 (300)
3M	2.7 (0.1)	-1090 (80)	8.2 (0.1)	1400 (300)
5M	2.8 (0.1)	-850 (70)	7.6 (0.1)	1100 (200)
6M	3.2 (0.2)	-300 (400)	8.0 (0.1)	1000 (300)

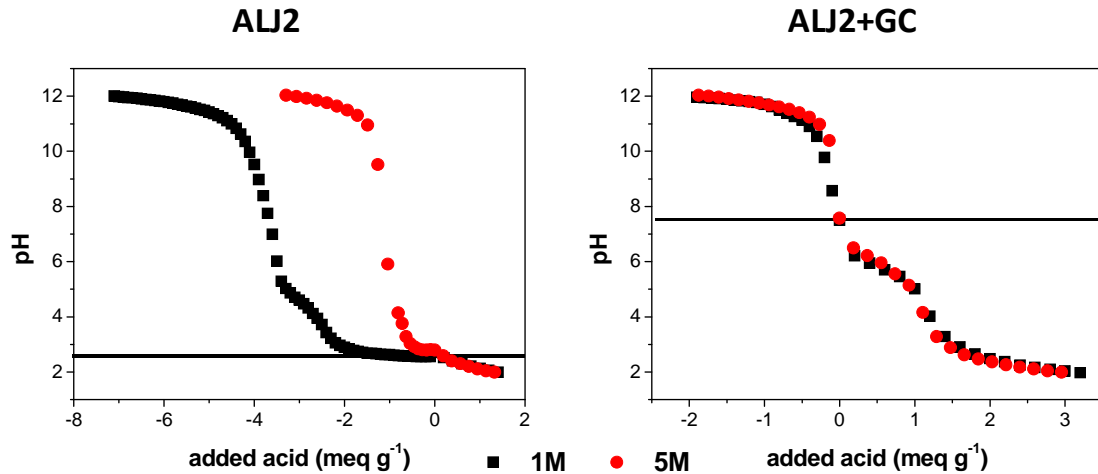


Figure 9. pH titration curves. The horizontal line indicates initial pH.

The ANC values were positive or negative, depending on the initial pH of sample. The ANC values of the ALJ2 soil samples, with a pH around 3 for all the samples tested, were negative and highly variable, and thus they had a limited relevance. They corresponded to a pH range without any buffer capacity, with a high pH/added acid slope, and then minor changes in the added base provoked major changes in the resulting pH (and in the corresponding ANC calculated), as seen in **Figure 9**. However, despite the ANC variability, it could be postulated a maintained increase with time in the ANC values for the non-remediated soil samples, with could be attributed to some changes in the S speciation in the non-remediated samples (and thus in the buffering capacity of the contaminated soils). The changes over time of the non-remediated samples are further examined in a section below.

The ALJ2+GC soil samples had a basic pH, and they remained basic until the end of the experiments. The ANC values also remained reasonably constant, within the 1000-1400 meq kg⁻¹ range, and they were within the range of values reported in the literature for soils and sediments [18,31]. The positive, much higher ANC values for the ALJ2+GC soil samples were attributed to the contribution of the added materials, with individual ANC values of around 17000 and 1200 meq kg⁻¹ for calcite and gypsum, respectively (**see section 2.4.3.2**). The constant ANC values in the remediated samples indicated that the effect of the materials on the soil acidity was maintained throughout the examined time period.

Application of the pH_{stat} leaching test to ALJ2 and ALJ2+GC soil samples

- *Leaching of major elements*

Figure 10 shows the leaching curves of major elements (Ca, Fe and S) in ALJ2 and ALJ2+GC of composite soil samples.

The leaching curves of Ca were similar for all ALJ2 soil samples taken along time, with a moderate increasing leaching when decreasing the pH. The addition of materials, especially calcite, modified the Ca leaching curves in the ALJ2+GC soil samples because these resulting mixtures had a much higher Ca content than the original soil. However, the leaching pattern expressed as extraction yields was similar for the two set of samples, with extraction yields at the lowest assayed pH within the 40-50% range for the two types of samples, whereas extraction yields were as low as 5-20% for pH values higher than 7. This indicates that only under a strong acidic scenario there would be a significant consumption of the calcite added to the soils. Thus, calcite would remain quite stable in the soil+material mixture if the pH initial scenario is maintained.

The pH_{stat} curves for Fe in the ALJ2 soil showed that Fe leachability was only significant at pH values lower than 6, and especially lower than 4. Although the leaching pattern of Fe is usually associated with the solubility of Fe hydroxides such as ferrihydrite [33], in these soil samples Fe solubility was strongly affected by the presence of pyritic particulates [18]. The Fe leached fraction at the lowest pH assayed was within the 15-35% range, with a consistent decrease in the leaching with time. This indicated that the total content of Fe in the soils was dominated by insoluble, pyritic minerals, which could transform into less soluble minerals by weathering and/or oxidation with time [36]. The pattern of the Fe leaching curves in remediated soils were similar to those of the ALJ2 samples for pH nearly neutral or basic with, but extraction yields were lower for acidic pH, with values around 5%, and without a significant effect of time.

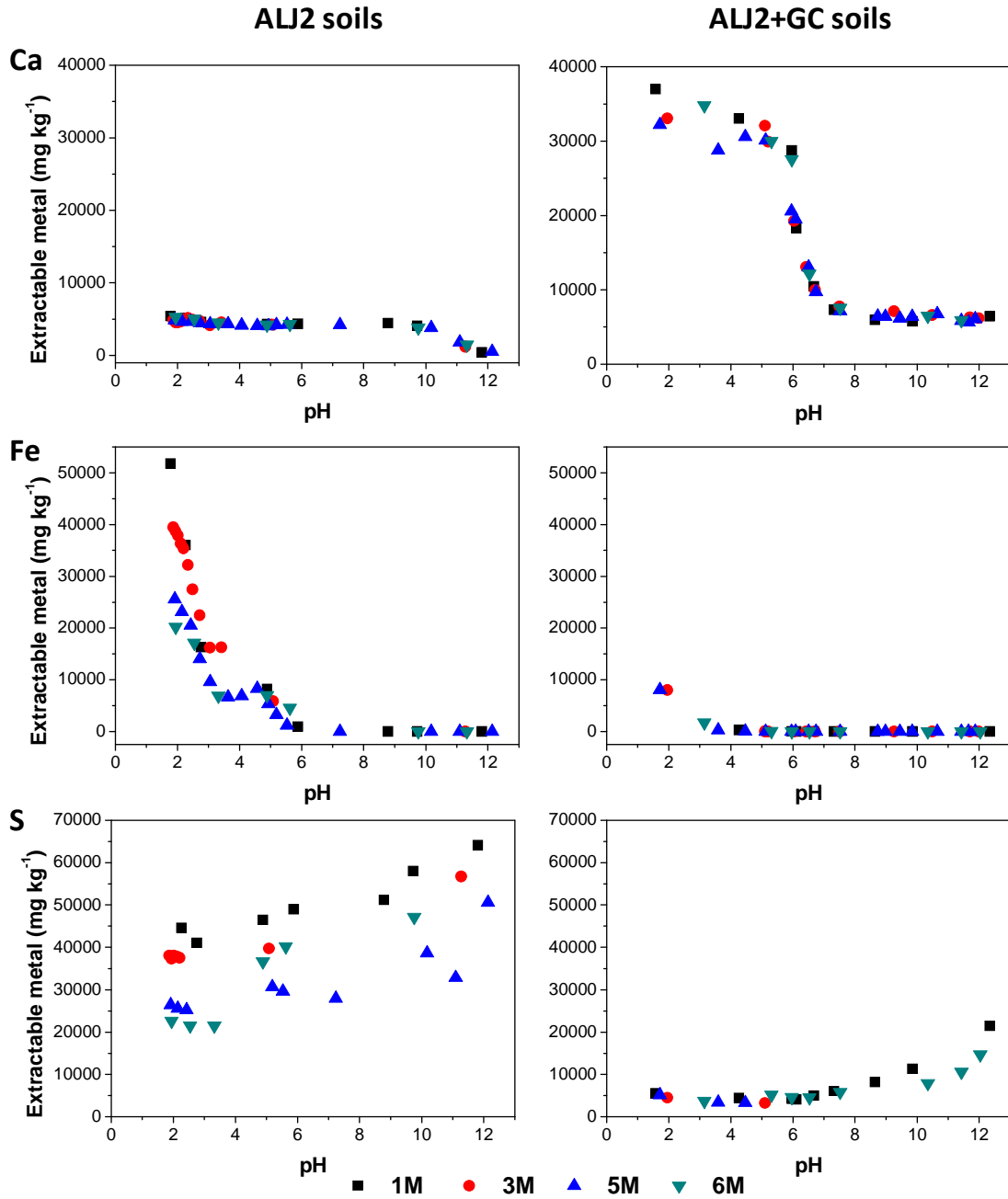


Figure 10. pH_{stat} leaching curves of major elements in ALJ2 and ALJ2+GC soils.

Some of the main points observed with the Fe leaching curves were also noticed with the S leaching curves. Regarding the ALJ2 soil samples, the S leaching pattern did not show a clear dependence with pH, although there was a general increase in the S extracted when increasing pH. As observed for Fe, there was a general decrease in leaching rate with time, with extraction yields that decreased from 40-50% for the 1M sample down to around 20% for the 6M sample, thus again indicating a change in S

speciation over time and the likely formation of less soluble S secondary minerals [37,38]. As seen for Fe, the S leaching curves for the ALJ2+GC samples did not show any dependence with time. There was also noticed a slight increase in leaching when increasing pH, whereas extraction yields were generally lower than for the ALJ2 samples, with values within the 5-15% range. Therefore it could be postulated a time-dependent formation of less soluble S secondary minerals due to an oxidation process in the acidic conditions of the non-remediated ALJ2 soil. In the case of the remediated ALJ2+GC soil, the addition of the materials and the intensive mixing in oxic conditions before the start of the experiments, could probably accelerate this process, as the leaching of S in the ALJ2+GC samples was quite stable over time and similar to that of the ALJ2_6M samples. A number of S secondary minerals with varying solubility have been postulated to form from pyrite minerals, such as rozenite ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), melanterite ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), poitivenite ($(\text{Cu,Fe,Zn})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), and the highly insoluble jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) and schwertmannite ($\text{FeO}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$), [37–39]. **Figure 11** shows the XRD analyses of 1M and 6M ALJ2 and ALJ2+GC soil samples. It can be observed that for the remediated soil (ALJ2+GC), major mineral phases were stable over the 6-month period and the materials added remained in the resulting mixtures, as also deduced from pH and ANC results. Conversely, for the non-remediated soil (ALJ2) it can be seen that the peaks corresponding to the crystalline phase romerite ($\text{Fe(II)Fe(III)}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), initially present in ALJ2, disappeared after 6 months which means that romerite was continuously dissolved. This fact is consistent with the increase of the concentration of Fe and S observed in the leachates collected from the manholes of the pits (**Table 10**) and it could also explain the decrease in the leachability of Fe and S observed in ALJ2 samples when pH_{stat} test were performed over the time (**Figure 10**) since part of the Fe and S mobile fraction of ALJ2 soil had already been removed due to the rainfall. However, since the Fe and S mobile fraction was much lower compared to the total Fe and S content in ALJ2 soil, no differences were observed in the total content of these elements in the studied period of time (**Table 6**). Although previous studies evidenced the formation of other S secondary minerals by XRD analyses [24], these phases could not be identified in the present work probably due to their low concentration or amorphous structure.

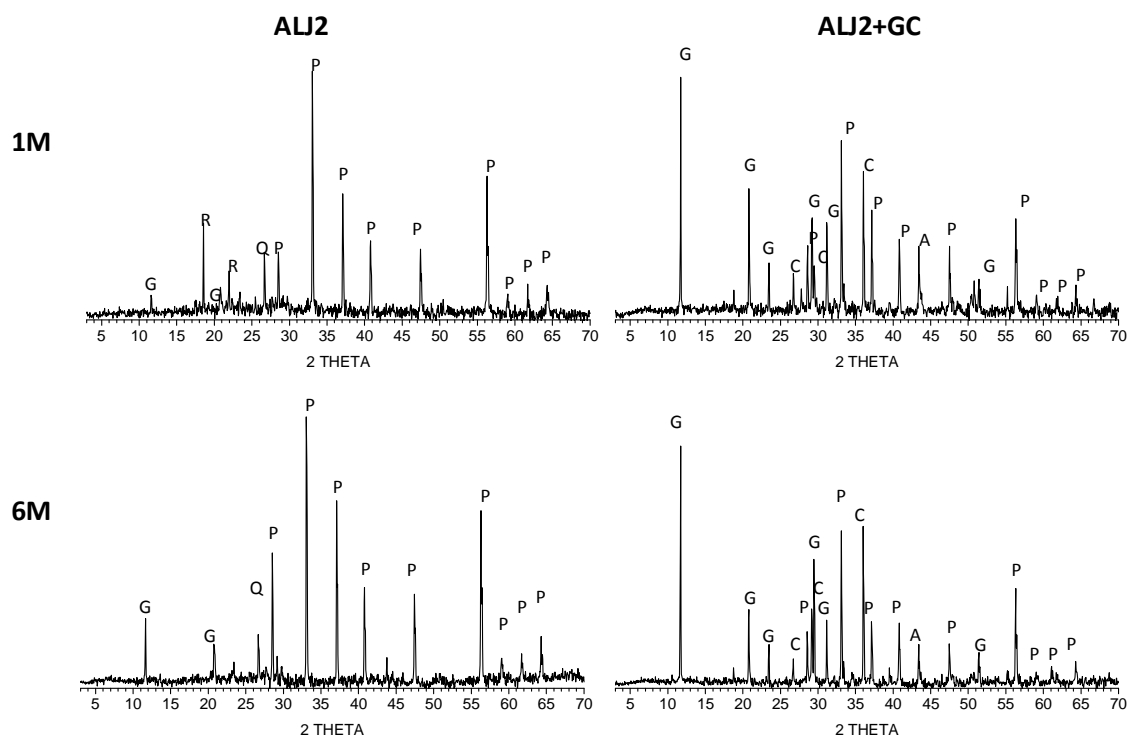


Figure 11. XRD pattern of 1M and 6M ALJ2 and ALJ2+GC soil samples. R= romerite (PDF 13-530), C= calcite (PDF 5-586), Q= quartz (PDF 00-46-1045), A= anglesite (PDF 01-89-3750), G=gypsum (PDF 04-10-9409), C=calcite (PDF 00-05-586) and P=pyrite (PDF 01-73-8127).

- *Leaching of trace elements*

Figure 12 presents the leaching curves for Zn, Cu and Pb in ALJ2 and ALJ2+GC soils as well as As and Cd leaching curves in ALJ2 soils for composite soil samples. The leaching curves of Ni for both types of soil samples and Cd and As for ALJ2+GC soil samples could not be plotted because the concentrations of these elements in the extracts were always lower than the quantification limits.

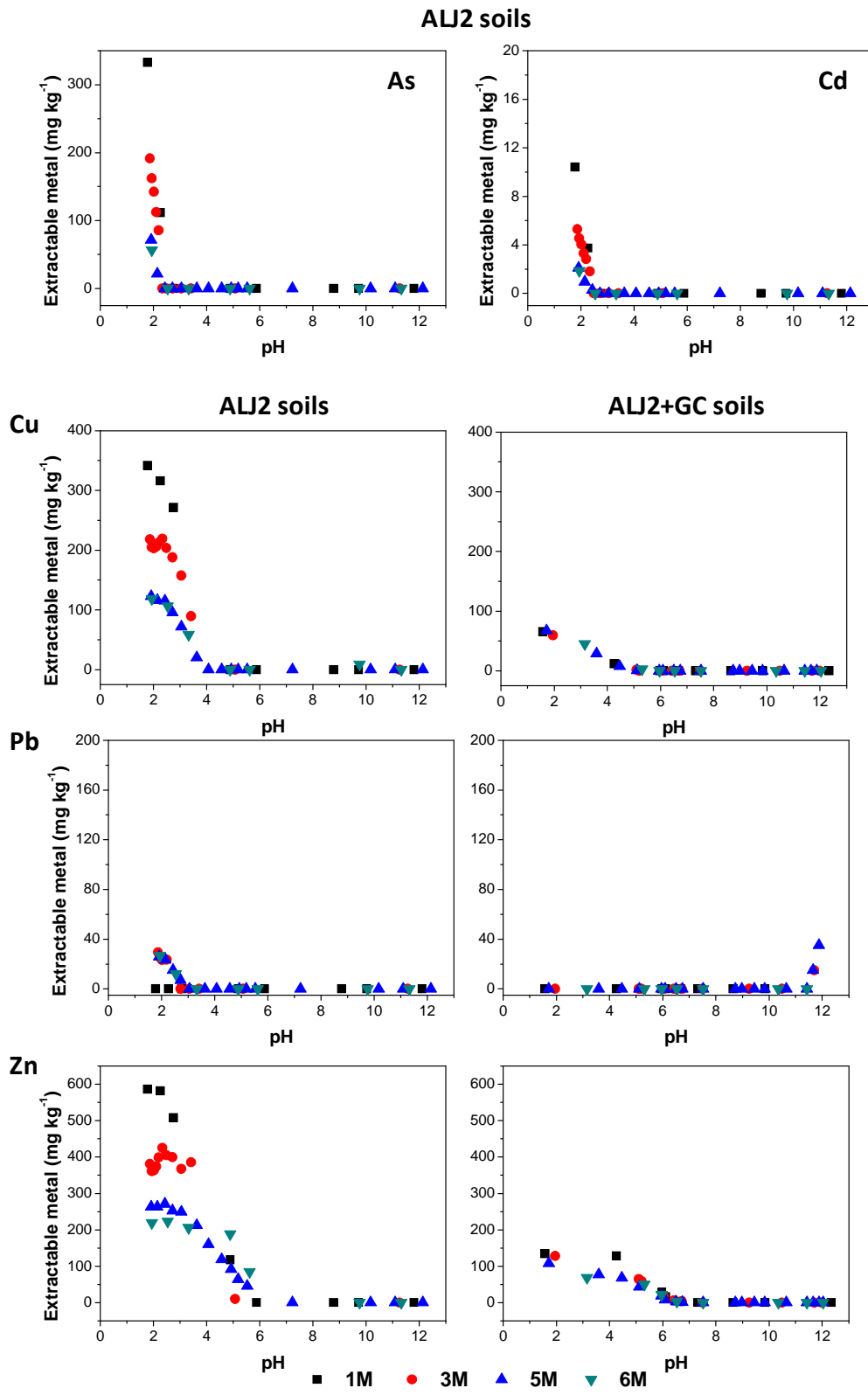


Figure 12. pH_{stat} leaching curves of trace elements in ALJ2 and ALJ2+GC soils.

The metal concentration in the extracts of the ALJ2 soils increased when the pH decreased, and they reached negligible values under basic pH conditions, as could be anticipated by the role of pH in metal leaching [18]. Exception to this pattern was Pb, for which remobilization was extremely low within all the pH range (lower than 0.5% of the total content). As seen for Fe and S, there was observed a decrease over time in the leaching rate of As, Cd, Cu and Zn in the acid pH range close to the initial conditions of the soil samples, mainly during the 1M – 3M period. At the most acid pH assayed, extraction yields decreased for these elements from around 25% to 7%. As stated in the previous section, the formation of S secondary minerals could be responsible for the decrease in metal solubility in the soil samples, as also reported previously in field [40] and laboratory experiments [24].

Copper, Zn and Pb leaching curves in the ALJ2+GC soils showed a similar pattern to those observed with the ALJ2 soils. Leaching rates also increased when pH decreased (with maximum extraction yields lower than 10% at acidic pH). However, leaching rates were in general lower than those quantified for the ALJ2 soil, although next to those observed for the ALJ2_5M samples. No time dependence was noticed, similarly to that observed for Fe and S in the ALJ2+GC soils.

- *Leaching of elements at the initial conditions at pilot plant*

In addition to compare and analyze the changes in the pattern of the leaching curves of the trace elements across the entire pH range, it is required to further examine the leaching of the elements at the initial situation of the ALJ2 and ALJ2+GC soils obtained applying the pH_{stat} leaching test, which is the proper scenario to evaluate the efficiency of the remediation action. **Table 9** shows the leaching data for trace elements in the ALJ2 soil for composite soil samples, compared with the European Directive 2003/33/CE [28] limits for the disposal of non-hazardous. The trace element concentrations in the extracts from the ALJ2 soil were greater than the threshold limits for all the regulated elements for their disposal of non-hazardous waste, even after the 6-month period and the consistent decrease in leachability.

For the ALJ2+GC soil samples, with slightly basic pH (the addition of materials led to a significant increase in the soil pH up to around 7.5), the concentrations of all target trace elements were lower than the quantification limit, thus indicating the efficiency of the materials in assuring a significant increase in the chemical immobilization of the pollutants. The decrease in trace element leaching in ALJ2+GC was partially due to the dilution effect caused by the addition of both materials, but it was primarily due to the increase in pH in the resulting ALJ2+GC soil, which led to an increase in the soil sorption capacity (**see section 2.4.3.1**).

It is of interest to compare the leaching information derived from the application of the pH_{stat} leaching test to the field samples with that derived from actual leachates samples taken at the pilot plant. Data cannot be compared straightforwardly because the major differences between soil to liquid ratios in the laboratory test and field leachates. Besides this, the total volume of leachates obtained in each channel pit could not be recorded, and leachate volumes could be high right after an intense rain event (leading to the dilution of the concentration) or low after a dry period. Therefore, the concentration in leachates sampled in the pilot plant could only be expressed as $mg L^{-1}$. **Table 10** summarizes the ranges of element concentration determined in the leachates sampled in the four manholes.

The leaching pattern deduced from the field leachates was similar to that deduced from the leaching test applied to the field samples, with much lower major and trace element concentrations in the leachates obtained in the pit with the remediated ALJ2+GC soils than those from the non-remediated samples (decreases were up to 3 orders of magnitude), thus confirming the efficiency of the materials used in decreasing pollutant mobility.

Table 9. Trace element leaching in ALJ2 soil samples at their initial pH (mg kg⁻¹; mean values (SD); n=4).

	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Ca	Fe	S
1M	330 (100)	10 (3)	340 (20)	30 (2)	590 (30)	6900 (100)	52000 (4000)	50000 (3000)
3M	190 (80)	5 (2)	220 (10)	30 (2)	380 (20)	4900 (90)	40000 (3000)	38000 (3000)
5M	70 (20)	2.1 (0.4)	123 (3)	26 (1)	263 (1)	4800 (100)	25600 (400)	26430 (30)
6M	60 (30)	1.9 (0.8)	120 (10)	27 (3)	220 (20)	5280 (90)	20000 (3000)	23000 (3000)
EC*	2	1	50	10	50	-	-	-

* European Commission decision thresholds for waste management. Disposal of non-hazardous waste (European Council 2003).

Table 10. Metal concentration in the leachates (mg L⁻¹).

	Ca	Fe	S	Cu	Zn	As	Cd	Pb
ALJ2	360-500	11200-22200	9900-19400	60-110	120-270	65-140	1.0-1.9	4.0-5.6
3M	ALJ2+GC	20-180	0.2-2.3	0.05-0.2	0.2-2.3	<lq	<lq	<lq
ALJ2	220-530	19700-74500	16800-69000	85-330	205-870	120-490	1.6-4.7	5.3-9.2
5M	ALJ2+GC	15-180	0.8-10	0.1	0.2-3.1	<lq	<lq	<lq

<lq: lower than limit of quantification

From the results obtained with samples created at the laboratory scale and subsequently corroborated with the samples from pilot plant, we conclude that a mixture formed by gypsum and calcite, which are industrial by-products, is an excellent option for remediating metal-contaminated soils because the material mixture led to an increase in the soil pH and in its sorption capacity. We have confirmed the need of fully characterizing candidate materials before being used in soil remediation, as the tested gypsum alone is not a suitable material for the remediation of contaminated soils, although it improved the efficiency of calcite when mixing both materials. The use of these materials allowed the concentration of trace elements in soil water extracts to decrease to values lower than the threshold limits associated with the management of hazardous waste. As shown by the results obtained at pilot plant scale during the time period examined, the effect of adding materials remained over the time. It has been proved that the application of laboratory experiments can be used to describe satisfactorily the leaching at field level and the increased immobilization of the pollutants due to the remediation action as well as to identify the dynamics of the metal-soil interaction.

Besides, the remediation strategy proposed does not generate residues that require additional management and permits the valorisation of industrial wastes, these materials being more available and their application less expensive than the use of other adsorbents.

2.4.4 References

- [1] J. Kumpiene, A. Lagerkvist, C. Maurice, Stabilization of Pb and Cu contaminated soil using coal fly ash and peat, *Environ. Pollut.* 145 (2007) 365–373.
- [2] D. Mani, C. Kumar, Biotechnological advances in bioremediation of heavy metals contaminated ecosystems: an overview with special reference to phytoremediation, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11 (2013) 843–872.
- [3] J. Dijkstra, J. Meeussen, R. Comans, Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modeling study, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4390–4395.
- [4] J. Kumpiene, A. Lagerkvist, C. Maurice, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments--a review, *Waste Manag.* 28 (2008) 215–225.
- [5] A. P. G. C. Marqués, A. O. S. S. Rangel, P. M. L. Castro, Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: An Overview of Site Remediation Techniques, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41 (2011) 879–914.
- [6] V. Illera, F. Garrido, S. Serrano, M. T. García-González, Immobilization of the heavy metals Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with gypsum- and lime-rich industrial by-products, *Eur. J. Soil Sci.* 55 (2004) 135–145.
- [7] R. E. Hamon, M. J. McLaughlin, G. Cozens, Mechanisms of attenuation of metal availability in in situ remediation treatments, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3991–3996.
- [8] S. Brown, B. Christensen, E. Lombi, M. McLaughlin, S. Mcgrath, J. Colpaert, J. Vangronsveld, An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ, *Environ. Pollut.* 138 (2005) 34–45.

- [9] M. P. Rodríguez-Jordá, F. Garrido, M. T. García-González, Assessment of the use of industrial by-products for induced reduction of As, and Se potential leachability in an acid soil, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 328–335.
- [10] E. Lombi, F. J. Zhao, G. Zhan, B. Sun, W. Fitz, H. Zhang, B. Sun, W. Fitz, H. Zhang, S. P. McGrath, In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment, *Environ. Pollut.* 118 (2002) 435–443.
- [11] F. Garrido, V. Illera, M. T. García-González, Effect of the addition of gypsum- and lime-rich industrial by-products on Cd, Cu and Pb availability and leachability in metal-spiked acid soils, *Appl. Geochem.* 20 (2005) 397–408.
- [12] W. Shi, H. Shao, H. Li, M. Shao, S. Du, Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 1–6.
- [13] J. Aguilar-Carrillo, F. Garrido, L. Barrios, M.T. García-González, Sorption of As, Cd and Tl as influenced by industrial by-products applied to an acidic soil: Equilibrium and kinetic experiments, *Chemosphere* 65 (2006) 2377–2387.
- [14] Y. T. Chang, H. C. Hsi, Z. Y. Hseu, S. L. Jheng, Chemical stabilization of cadmium in acidic soil using alkaline agronomic and industrial by-products, *J. Environ. Sci. Hlth.* 48 (2013) 1748–1756.
- [15] D. H. Moon, J. W. Park, K. H. Cheong, S. Hyun, A. Koutsospyros, J.H. Park, Y. S. Ok, Stabilization of lead and copper contaminated firing range soil using calcined oyster shells and fly ash, *Environ. Geochem. Hlth* 35 (2013) 705–714.
- [16] C. J. Moraza, N. Iglesias, I. Palencia, Application of sugar foam to a pyrite-contaminated soil, *Miner. Eng.* 19 (2006) 399–406.
- [17] R. González-Núñez, M. D. Alba, M. M. Orta, M. Vidal, A. Rigol, Remediation of metal-contaminated soils with the addition of materials--part I: characterization and viability studies for the selection of non-hazardous waste materials and silicates, *Chemosphere* 85 (2011) 1511–1517.

- [18] A. Rigol, J. Mateu, R. González-Núñez, G. Rauret, M. Vidal, pHstat vs. single extraction tests to evaluate heavy metals and arsenic leachability in environmental samples, *Anal. Chim. Acta* 632 (2009) 69–79.
- [19] R. Burt, Soil survey laboratory methods manual, Investigations Report No 42, Version 4.0, Washington (2004).
- [20] EPA Method 9056a, Determination of inorganic anions by ion chromatography, US Environmental Protection Agency, Washington DC (2007).
- [21] DIN 19730, Sludge and Sediments (group S) Determination of leachability by water (S4), Berlín (1984).
- [22] D.S. Kosson, H.A. Van Der Sloot, F. Sanchez, A.C. Garrabrants, An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials, *Environ. Eng. Sci.* 19 (2002) 159–204.
- [23] CEN/TS 15364, Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Acid and base neutralization capacity test, European Committee of Standardisation, Brussels (2006).
- [24] J. Sastre, E. Hernández, R. Rodríguez, X. Alcobé, M. Vidal, G. Rauret, Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident, *Sci. Total Environ.* 329 (2004) 261–281.
- [25] CEN/TS 14429, Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Influence of pH on leaching with initial acid/base addition, European Committee of Standardisation, Brussels (2006).
- [26] J. O. Grimalt, M. Ferrer, E. Macpherson, The mine tailing accident in Aznalcollar, *Sci. Tot. Environ.* 242 (1999) 3–11.
- [27] Junta de Andalucía, Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y

- análisis para su investigación. Consejería del Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, Spain (1999).
- [28] Decision 2003/33/CE, Establishing criteria and procedure for the acceptance of waste at landfill, Official Journal of European Communities, EU Commission, Brussels (2003).
- [29] F. Buscarons, F. Capitán García, L.F. Capitán Vallvey, Análisis orgánico cualitativo sistemático, Reverté, Barcelona (1986).
- [30] S. Sauvé, W. Hendershot, E.H. Allen, Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 1125–1131.
- [31] V. Cappuyns, R. Swennen, J. Verhulst, Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilisation of trace metals from land-disposed dredged sediments, Sci. Total Environ. 333 (2004) 233–247.
- [32] J. A. Meima, R.N.J. Comans, Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 1269–1276.
- [33] J. J. Dijkstra, H. A. Van Der Sloot, R. N. J. Comans, The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time, Appl. Geochem. 21 (2006) 335–351.
- [34] P. Hooda, ed., Trace elements in soils, London (2010).
- [35] V. Cappuyns, S. Van Herreweghe, R. Swennen, R. Ottenburgs, J. Deckers, Arsenic pollution at the industrial site of Reppel-Bocholt (north Belgium), Sci. Total Environ. 295 (2002) 217–40.
- [36] J. Oliva, Avaluació i caracterització d'una apatita biogènica pel tractament in situ d'aigües subterrànies i sòls contaminats per activitats mineres, PhD Thesis, Barcelona (2011).

- [37] Z. Lin, R. B. Herbert, Heavy metal retention in secondary precipitates from a mine rock dump and underlying soil, Dalarna, Sweden, *Environ. Geol.* 33 (1997) 1–12.
- [38] J. G. Webster, P. J. Swedlund, K. S. Webster, Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(III) oxy hydroxy sulfate, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1361–1368.
- [39] R. E. Westland, New phases in the hydrous ferric sulfate system, a supporting argument that the mineral lausenite is of formula $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and the crystal structure refinement and hydrogen bonding scheme of the minerals quenstedtite and romerite, PhD Thesis, Queen's University (2012).
- [40] M. Simón, F. Martín, I. Ortiz, I. García, J. Fernández, E. Fernández, C. Dorronsoro, J. Aguilar, Soil pollution by oxidation of tailings from toxic spill of a pyrite mine, *Sci. Total Environ.* 279 (2001) 63–74.

3. Discussió de resultats

3.1 Comparació de mètodes analítics per a la determinació del contingut total d'elements en mostres inorgàniques d'interès ambiental

No existeix un protocol únic i acordat per la comunitat científica per a la determinació del contingut total d'elements en mostres ambientals en fase sòlida, tal com sòls, sediments, argiles, zeolites o fangs de depuradora. En el context de l'anàlisi de mostres ambientals, les quals poden contenir elements en concentracions variables, es requereix disposar de mètodes de rutina, ràpids i senzills, que puguin estimar la concentració dels metalls per a un elevat nombre de mostres, especialment en casos en què s'avalua l'impacte d'un episodi de contaminació i es dissenyen accions d'intervenció.

Existeixen múltiples mètodes analítics per a la determinació de la concentració total d'elements. Amb tot, mentre que molts dels estudis s'han centrat en la determinació d'elements a nivells de concentració de traça, els estudis dirigits a millorar la qualitat en la determinació d'elements majoritaris són virtualment absents en la bibliografia consultada. És per això que aquest punt ha estat un dels aspectes a investigar en el context d'aquest primer objectiu de la tesi.

En el context d'aquesta tesi, es van seleccionar i comparar mètodes basats en tècniques d'anàlisi directa com la fluorescència de raig-X (FRX) i la microfluorescència de raig-X (μ FRX) i mètodes que requereixen d'una digestió humida prèvia, com aigua règia (seguint la norma ISO 11466) i microones amb mescles d'àcids (seguint la norma EPA 3052 o la seva modificació), seguides de la quantificació amb una tècnica òptica, com ara plasma acoblat inductivament amb espectrometria d'emissió òptica (ICP-OES) i plasma acoblat inductivament amb espectrometria de masses (ICP-MS). Per una banda, la selecció d'aquests mètodes va venir determinada per la disponibilitat dels equips i tècniques instrumentals associats. Per altra banda, es va pretendre examinar

l'aplicabilitat de les tècniques de fluorescència de raigs-X com alternativa als mètodes que requereixen una digestió de les mostres prèvia a la mesura.

Per al present estudi, primerament es va validar la veracitat dels resultats dels mètodes amb dos materials de referència, i posteriorment, aquests mètodes van ser aplicats a mostres de sòl contaminats amb metalls pesants i materials candidats per ser emprats en la remediació de sòls, com ara silicats i materials calcaris i zeolítics.

La **Taula 1** mostra un esquema resum dels mètodes examinats i alguns aspectes operacionals associats. Tal i com es pot observar, la principal diferència entre els mètodes són la mida de partícula i la quantitat de mostra que es requereix per dur a terme l'anàlisi. Pel que fa referència a les tècniques d'anàlisi directa, μ FRX és una tècnica que requereix molt poca quantitat de mostra (0,05 g). En canvi, la quantitat requerida en el cas de FRX depèn del tipus de mostra i de la concentració dels metalls a analitzar. Per a la determinació d'elements majoritaris per FRX, en mostres amb baixa concentració de metalls, com van ser els materials de referència i els materials, es van emprar 0,3 g de mostra i per a concentracions més elevades, com va ser el cas dels sòls, es van utilitzar 0,15 g de mostra. Per a la determinació d'elements traces, la quantitat de mostra requerida va ser de 6 g. Ambdues tècniques requereixen d'una mida de partícula de l'ordre de micròmetres. Per una altra banda, la quantitat de mostra requerida en l'aigua règia i microones va ser de 3 g i 0,3 g respectivament. La mida de partícula que es va fer servir pels mètodes amb digestió prèvia va ser de 2 mm ja que és la mida de partícula usualment emprada en l'anàlisi de mostres ambientals. Tanmateix, en el cas d'un dels mètodes amb microones (Microones_B) es va avaluar l'efecte de mida de partícula en l'anàlisi de mostres ambientals, 2 mm enfront de 40 μ m (mida de partícula usual dels materials de referència), i no es van trobar diferències estadísticament significatives entre ambdues mides de partícula.

Taula 1. Principals característiques operacionals dels mètodes d'anàlisi.

		Mida de partícula	Mostra (g)	Mescles d'àcids
Tècniques d'anàlisi directa	FRX (majoritaris)	60 µm	0,3/0,15	-
	FRX (traces)	60 µm	6	-
	µFRX	50 µm	0,05	-
Mètodes amb digestió prèvia i posterior	Aigua règia	2 mm	3	HCl:HNO ₃
quantificació amb ICP-OES o ICP-MS	Microones_A	2 mm	0,3	HNO ₃ :HF
	Microones_B	40 µm		
		2 mm	0,3	HNO ₃ :HF:H ₃ BO ₃

Primerament, es va dur a terme un estudi de validació de la veracitat dels mètodes examinats mitjançant la seva aplicació a materials de referència certificats (CRM), els quals van ser seleccionats per tal que s'assemblessin el màxim possible a les mostres ambientals posteriorment analitzades. Cal recordar que en un mateix material de referència poden haver-hi valors certificats, els quals són valors traçables amb una incertesa associada; valors indicatius, on es troben valors de concentració que no han estat certificats, ja sigui perquè s'ha obtingut una incertesa major o perquè els valors procedeixen d'emprar una sèrie insuficient de mètodes; i informació addicional descriptiva dels materials, i que indiquen simplement un ordre de magnitud ja que normalment corresponen al resultat d'un sol mètode. Sovint, les concentracions referides als metalls pesants a nivell traça solen estar certificades en els CRM, mentre que les concentracions dels majoritaris sol ser informació addicional.

Les institucions internacionals que produeixen i distribueixen els materials de referència no sempre posen a l'abast materials de concentració elevada dels metalls pesants. En el nostre cas, això va suposar una limitació ja que es volia validar la veracitat dels mètodes per a la quantificació de la concentració total de contaminants inorgànics presents en sòls contaminats a una concentració molt més elevada que la disponible en els CRM. A més a més, les matrius dels materials de referència en les que es troben els metalls no sempre són les més adients. Finalment, es van seleccionar dos CRM, *Light Sandy Soil (142R)* i *Sewage Sludge Amended Soil (143R)*, provinents del *Community Bureau of Reference (BCR)*.

Un punt clau en la validació de la veracitat de mètodes analítics mitjançant l'ús de materials de referència va ser establir els criteris per a l'estimació de la incertesa dels resultats obtinguts, el que de fet porta a realitzar un nombre de replicats analítics molt superior al que finalment es duria a terme en estudis d'avaluació de risc ambiental. De les aproximacions que existeixen per quantificar la incertesa (u_c) es va escollir un càlcul que inclou dues contribucions:

$$u_c = \sqrt{u_{biaix}^2 + u_{proc}^2}$$

on u_{proc} és la incertesa del mètode, la qual es quantifica a partir de la desviació estàndard relativa dels replicats de les mostres analitzades i la u_{biaix} és la incertesa de la biaix la qual es pot estimar per diferents aproximacions. En el present estudi es va calcular segons la següent expressió:

$$u(biaix) = \sqrt{(biaix)^2 + \left(\frac{s_{biaix}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(C_{ref})^2}$$

on $biaix$ és la diferència entre la mitjana aritmètica dels replicats i el valor certificat del material de referència, s_{biaix} és la desviació estàndard dels replicats analitzats del material de referència, n el número de replicats i $u(C_{ref})$ és la incertesa del valor certificat de material de referència. La u_c va expressar una incertesa global ja que es va emprar un factor de cobertura $k=1$, el que suposa un interval de confiança més restrictiu, del 68%.

Pel que fa als resultats obtinguts en l'etapa de validació dels mètodes investigats, tot i que altres autors arriben a la conclusió que l'anàlisi elemental per μ FRX és un mètode prometedor, tant per anàlisis qualitatives com semiquantitatives, per a una gran varietat de mostres (*e.g.*, materials ceràmics, residus industrials, etc.), en el nostre cas els valors obtinguts van ser considerablement superiors als valors certificats per metalls pesants, tal i com es pot observar a la Taula 2 de la secció 2.1. En el cas dels elements majoritaris també es van obtenir valors molt superiors als valors de la informació addicional dels materials de referència, a excepció del Ca i Mg pels materials 142R i 143R, respectivament, que van donar inferiors. La dispersió tan elevada obtinguda en els resultats es podria atribuir al fet que la μ FRX fa escombratges en àrees molt petites respecte a l'àrea total de la mostra.

La FRX va presentar en general resultats més veraçs i amb menor dispersió que els obtinguts amb la μ FRX. Amb tot, es va observar certes limitacions en la determinació de metalls a molt baixes concentracions, com és el cas del Cd i Co, ja que van donar valors inferiors als valors certificats. En relació amb els valors de concentració dels elements majoritaris obtinguts per FRX en els materials de referència, van ser significativament diferents als valors inclosos com informació addicional en el material de referència, tot i que tampoc es pretenia la seva validació en no tractar-se de valors

certificats. Per exemple, en el cas del material 142R, el valor de concentració del Al va ser el doble del valor del material de referència. En canvi, pel material 143R el valor de concentració d'aquest mateix metall va ser la meitat del valor inclòs com a informació addicional del material de referència.

Pel que fa als mètodes amb una etapa de digestió humida prèvia (aigua règia i microones) cal aclarir que es va avaluar només l'etapa prèvia de digestió i que es va assumir la qualitat de les anàlisis per la tècnica d'ICP ja que es van dur a terme controls interns de qualitat, tals com ús de blancs i mostres cegues. Amb aquesta premissa, es va observar que l'aigua règia va ser apropiada per a l'anàlisi de metalls pesants ja que els intervals d'incertesa es van solapar amb els intervals d'incertesa dels valors certificats (i indicatius corresponents al Mn, Co i Cu) dels materials de referència. Amb tot, tal i com indica la **Taula 2** també es va observar que, en general, els valors de concentració dels elements majoritaris van ser inferiors als valors inclosos com a informació addicional dels materials de referència, menys en el cas del Fe que donava un valor superior.

Taula 2. Concentració dels elements majoritaris (mg kg^{-1}).

	142R*	Aigua règia	143R*	Aigua règia
Al	39700	22600	89700	13600
Ca	67040	2400	17150	6500
Fe	17500	23300	19580	26000
Mg	9044	6600	7540	2430

* Informació addicional

El mètode de digestió amb microones focalitzat, amb mesclures d'àcids que asseguressin la digestió total de les matrius ambientals, va ser apropiat per a la determinació del contingut total dels elements. Es van assajar dues mesclures d'àcids: $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ (A) i

$\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{H}_3\text{BO}_3$ (B). Aquesta última mescla va consistir en una etapa doble, on primerament es va fer una digestió de les mostres amb HNO_3 i HF , i en una segona etapa es va addicionar el H_3BO_3 i es van digerir les mostres en les mateixes condicions operacionals que en la primera etapa. Els resultats obtinguts van posar de manifest que la mescla B era més adient que la mescla A ja que es requereix d'una etapa amb àcid bòric per redissoldre els possibles precipitats que els fluorurs puguin formar amb certs metalls, com ara el Ca i Ba, durant la primera etapa de digestió amb HNO_3+HF . Mentre que altres procediments com la EPA recomana l'ús del bòric per preservar l'instrument, la veracitat dels resultats obtinguts per microones fent servir bòric van confirmar el que altres autors defensen, la necessitat del bòric per redissoldre possibles precipitats de F⁻. Igual que en el cas de FRX, els valors de concentració dels elements majoritaris van ser molt diferents en comparació amb els del material de referència, essent superiors o inferiors depenent del metall i de la matriu del material de referència, però alhora molt similars amb els valors obtinguts amb FRX.

Posteriorment a l'etapa de validació, els mètodes examinats, amb l'excepció de μXRF , van ser aplicats a una sèrie de mostres ambientals que va incloure, sòls contaminats amb metalls pesants i materials candidats a ésser emprats en la remediació de sòls contaminats (escuma sucraera, wol-lastonita i material zeolític). Es van confirmar les mateixes tendències trobades a la validació. Per una banda, en el cas dels elements majoritaris, FRX i la digestió amb microones emprant àcid bòric van donar valors significativament iguals, mentre que el mètode de digestió amb microones sense emprar àcid bòric i l'aigua règia van portar a quantificar concentracions inferiors, tant per majoritaris com per traces. En el cas concret dels elements traça, els valors obtinguts amb FRX van ser inferiors als valors obtinguts amb microones emprant la mescla d'àcids $\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{H}_3\text{BO}_3$.

Dels resultats obtinguts es pot concloure que el mètode de digestió amb microones fent servir l'etapa d'àcid bòric seria el més adient per l'estudi de mostres ambientals amb contaminants inorgànics, a causa de l'elevada heterogeneïtat de les mostres ambientals i de les diferents concentracions dels contaminants presents. Tanmateix, presenta uns temps d'anàlisi relativament llargs en comparació amb altres mètodes àmpliament emprats com ara FRX. L'elecció del mètode també dependrà de la

disponibilitat dels equips, del número de mostres a ser analitzades i dels requeriments de qualitat en els resultats, és a dir, si és necessària una informació més veraç o és suficient conèixer un ordre de magnitud de la concentració dels metalls.

3.2 Avaluació de tests de lixiviació a escala de laboratori per als estudis de desorció de metalls en matrius ambientals

L'estimació de la disponibilitat dels contaminants inorgànics en mostres ambientals és un pas crucial per a l'estudi de l'impacte de la contaminació. Existeixen diferents protocols que es poden fer servir per a la quantificació de la lixiviació del contaminant i l'estimació de la seva disponibilitat. Aquests es poden fer sobre mostres de sòl compactes, com ara els mètodes de columna, o mostres de sòl disperses, com ara els mètodes en *batch*. Respecte al tipus d'extracció es poden realitzar extraccions simples, seqüencials o pH_{stat} . Els mètodes d'extraccions seqüencials amb agents extractants d'agressivitat creixent, tot i haver estat àmpliament emprats per a descriure l'associació dels metalls pesants amb diferents fases del sòl, proporcionen resultats que acaben essent molt dependents de les condicions experimentals. Per aquesta raó van ser descartats en el context d'aquest treball, i es va optar per extraccions simples, amb un únic agent extractant, que ens proporcionessin una informació similar. Un valor afegit d'alguns dels mètodes d'extraccions simples d'elements traça en sòls és que es disposa de protocols harmonitzats i estandarditzats, així com de materials de referència per al control de la qualitat dels resultats obtinguts amb aquestes extraccions. En base a aquests protocols es va fer la comparativa amb diferents agents extractants: CaCl_2 (0,01M i 1M) com a extractant del contaminat soluble en aigua o extraïble per bescanvi catiònic, en funció de la seva concentració; un extractant àcid suau, com ara CH_3COOH 0,43M; i el EDTA (0,05M) com agent quelant.

En el context de la present tesi doctoral es va realitzar una comparació sistemàtica de les extraccions simples descrites anteriorment amb un mètode de lixiviació basat en extraccions úniques, però realitzades de forma simultània a diferents valors de pH, l'anomenat test de lixiviació pH_{stat} . Aquest test va estar dissenyat inicialment per a la seva aplicació a materials residuals i industrials, però recentment es va començar a

aplicar a mostres ambientals. El pH_{stat} prediu la lixiviació tant dels elements majoritaris com dels traça en un ampli interval de pH, tot emprant com a agent extractant un àcid fort (HNO_3) o una base forta (NaOH) per tal de modificar el pH inicial de la mostra. Aquest test es pot fer amb addició inicial d'àcid/base (CEN/TS 14429), el qual consisteix en addicionar quantitats fixes d'àcid o base per arribar a un valor final de pH predeterminat, però que es pot veure modificat per la pròpia mostra de sòl, o en control continu del pH (CEN/TS 14997), en el qual es va addicionant àcid o base de forma automàtica, sempre i quan es necessiti, per tal de mantenir el pH desitjat. La **Figura 1** mostra un mòdul de l'equip de control continu del pH el qual requereix d'unes bombes peristàltiques per dur a terme l'addició d'àcid/base, la sonda de pH i un programari específic per marcar les condicions operacionals del test.

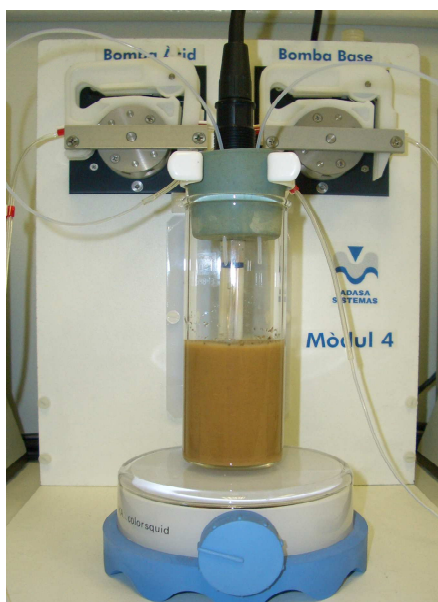


Figura 1. Mòdul de l'equip de control continu de pH.

Per al present estudi es van fer servir cinc sòls minerals i orgànics, un fang i un residu miner. A partir dels resultats obtinguts pels diferents mètodes d'extracció, es va observar que comparant els valors de concentració dels metalls al mateix pH dels extractes, a excepció del EDTA, el pH_{stat} donava una major extracció de metall. La informació derivada de l'ús dels extractants CaCl_2 0,01M i CH_3COOH 0,43M es va correlacionar amb els valors obtinguts de l'aplicació del test de lixiviació pH_{stat} , amb

coeficients de correlació de 0,98 i 0,95 pel CaCl_2 0,01M i CH_3COOH 0,43M, respectivament. Això va indicar que, pel CaCl_2 0,01M el mecanisme de bescanvi no va ser significatiu enfront del pH i, pel CH_3COOH 0,43M l'extracció de metall estava bàsicament controlada pel pH. En canvi, l'extracció amb CaCl_2 1M va donar valors en menor concordança amb els del pH_{stat} . Mentre que amb el Pb, excepte pel sòl orgànic, i el Cu es va trobar una bona correlació, pel Zn i el Cd va dependre molt del tipus de mostra. Tot i que l'extracció de metalls amb EDTA va ser major que la obtinguda amb el punt de pH_{stat} al mateix valor de pH, si comparem aquest valor amb el punt de pH més àcid del pH_{stat} (màxima lixiviació) i, per tant, la fracció de metall que com a màxim pot ser mòbil a llarg termini, es va observar que en aquest cas el pH_{stat} va donar una extracció de metall superior. Per tant, podem concloure que el pH_{stat} és el mètode més adient per a la caracterització de mostres ambientals ja que es tracta d'una bona eina de laboratori, econòmica i de fàcil aplicació, que complementa i millora la informació derivada de les extraccions simples comunes, tot informant de la variació de lixiviació del contaminant en funció del pH.

3.3 Avaluació de l'eficàcia a escala de laboratori de l'addició de materials a un sòl contaminat

3.3.1 Selecció i caracterització de les mostres a escala de laboratori

La consideració d'un sòl com a contaminat per metalls pesants comporta dissenyar i implementar actuacions de recuperació ambiental de l'emplaçament contaminat, ja que els metalls pesants no es degraden per processos naturals i les aproximacions basades en l'atenuació natural poden ser d'una eficàcia i eficiència limitades.

En nombrosos casos, les accions de remediació es basen en la immobilització química dels contaminants mitjançant l'addició de materials que, a més, comporta la dilució de la concentració dels mateixos. Recentment, s'inclouen com a materials candidats a ser emprats en la remediació de sòls, residus subproductes provinents de la indústria ja que a més a més de la possibilitat de fer-se servir com a agents remediants, aquesta estratègia té el valor afegit de poder millorar la seva gestió ja que permet la valorització dels residus i disminuir el seu destí a abocadors.

En una primera fase, es va dur a terme una selecció de sòls contaminats amb metalls pesants (Cd, Zn, Cu, Pb, As i Ni), les concentracions totals dels quals superaven la legislació vigent establerta per la Junta d'Andalusia. Els possibles sòls contaminats van ser subministrats per l'empresa BEFESA GRI, els quals tenien interès en la recuperació de les zones on es trobaven els sòls. A partir dels valors de la concentració total dels metalls en els sòls, es van descartar aquells sòls que no suposaven cap risc ambiental ja que la concentració total de metall es trobava per sota dels límits establerts per la Junta d'Andalusia i es van seleccionar aquells amb concentracions totals dels metalls pesants que superaven aquests límits. Els sòls seleccionats van ser dos, el sòl HUE i el sòl ALJ, que superaven els límits per a tots els metalls pesants anteriorment mencionats, exceptuant el Ni per ambdós sòls i el Cd pel sòl ALJ. També es van seleccionar una sèrie de materials com ara residus no perillosos (escumes sucreres,

cenres volants i un material produït per la zeolització de les cenres volants), silicats (wol·lastonita) i bentonites (FEBEX, MX-80 i Zamora), que podrien ser adequats per a la remediació de sòls contaminats per metalls pesants.

En una primera etapa es van caracteritzar els sòls i els materials des del punt de vista estructural per veure quines eren les fases pures dominants en cada cas. Es varen emprar tècniques de microscòpia d'escombratge electrònic-Espectroscòpia de dispersió d'energia de raig-X (SEM-EDX) i difracció de raig-X (XRD) i mètodes de caracterització com l'àrea de superfície específica (BET). En els sòls es va observar que les fases dominants eren quars pel sòl HUE i piritita pel sòl ALJ, i en el cas dels materials es va confirmar que estaven compostats per les respectives fases pures, com per exemple calcita per l'escuma sucrera, montmoril·lonita per les bentonites, i aluminosilicats per les cenres volants i el material zeolític.

Posteriorment, es va determinar la capacitat amortidora de pH, basada en el *Test de capacitat de neutralització d'àcid o base* (CEN/TS 14429), test que informa sobre la capacitat amortidora del sòl davant de canvis bruscos de pH. En concret, es va quantificar el paràmetre ANC (capacitat de neutralització àcida), que es defineix com la quantitat d'àcid que és necessari afegir a una mostra per disminuir el seu valor de pH fins a 4. Tal i com es pot veure a la Figura 3 de la secció 2.3.1, els resultats obtinguts van proporcionar informació sobre el possible efecte que pot tenir l'addició d'un determinat material en incrementar el valor de pH en cadascun dels sòls contaminats en estudi i, alhora, en amortir possibles aportacions àcides per aigües contaminades. Aquests resultats van corroborar l'efecte ja conegut del pH amb la sorció dels metalls com més endavant veurem, on una disminució de pH, generalment, provoca un augment de la fracció de metall disponible en la solució de sòl, a causa de l'augment de la competició amb els protons pels llocs de sorció negatius. De tots els materials assajats, els més indicats van ser l'escuma sucrera, la wol·lastonita i el material zeolític ja que presentaven un pH bàsic (8,6; 9,5; i 11,3; respectivament) i una capacitat de neutralització àcida molt més elevada que la dels sòls, sobretot pel cas de l'escuma sucrera (17000 meq kg⁻¹).

Finalment, es van caracteritzar els materials des del punt de vista de la seva capacitat de sorció i desorció de metalls pesants. Per una banda, es van realitzar isoterms de sorció per cadascun dels contaminants (Pb, Cd i Zn) amb el sòl HUE. Així, es van obtenir les isoterms de sorció en un interval de concentració prefixat per a totes les combinacions metall-material d'interès. Els experiments de sorció de metalls en els materials es van dur a terme amb la pròpia solució de rentat del sòl com a solució de contacte, amb la finalitat d'imitar al màxim la força iònica i composició química del sòl, factors claus en la quantificació de la sorció. A causa que es tractava d'un sòl ja contaminat per metalls pesants, la solució de rentat de sòl presentava una composició multimetàlica. Per tant, per aquells punts de la isoterma de sorció on la concentració del metall objecte d'estudi havia de ser superior a la concentració inicial present en la solució de rentat del sòl, directament es va fortificar la pròpia solució de rentat amb el metall d'interès. No obstant, per aquells punts de la isoterma on la concentració de metall havia de trobar-se per sota de la concentració de la solució de rentat del sòl, ja que la concentració de metall en la solució de rentat era molt elevada, com va ser el cas del Zn, es va preparar una solució sintètica simulant la composició iònica de la solució de rentat del sòl, i es va fortificar a concentracions inferiors ja que aquests punts de baixa concentració són els de més interès ambiental. En el cas del Pb es va haver de preparar una solució de contacte simulada per a tota la isoterma de sorció ja que a causa de la composició iònica de la solució de rentat de sòl, la fortificació amb Pb produïa la seva precipitació i per tant, impossibilitava la seva quantificació. La **Figura 2** mostra les isoterms de sorció dels diferents metalls per als diferents materials a través de la representació de la variació del coeficient de distribució sòlid-líquid (K_d , $L\ kg^{-1}$) en funció de la concentració en equilibri del metall en estudi (C_{eq} , $meq\ L^{-1}$). Es va observar que per a les bentonites i la wol·lastonita amb Cd i Zn i per al material zeolític amb Cd s'observa una disminució del valor de K_d amb la concentració i que aquesta disminució no va ser constant al llarg de tot l'interval de concentracions. Això indica, que en aquests casos hi ha presència de setis de sorció amb diferent afinitat per metall estudiat en cada cas. Així, a baixes concentracions actuaran els setis de sorció amb major afinitat, mentre que a elevades concentracions ho faran els de menor afinitat. En el cas del Pb només es va poder observar aquest comportament amb les bentonites FEBEX i Zamora. En el cas de l'escuma sucrera per tots els metalls i el material zeolític

pel Zn i Pb, no es va observar aquest patró en les isoterms de sorció. En general, els valors de K_d que es van obtenir, en alguns casos, van ser molt baixos ($<10^2 \text{ L kg}^{-1}$) comparant-los amb valors trobats a la bibliografia, tal i com es pot observar a la Taula 2 de la secció 2.3.1.

Atesa la composició multimetàl·lica de la solució de sòl la qual es tradueix en l'existència de fenòmens de competició entre els diferents metalls presents a la solució de sòl per sorbir-se en la fase sòlida, les isoterms de sorció no van poder ser modelitzades ja que els models de sorció clàssics no contempen la competitivitat múltiple entre metalls. Alternativament a les isoterms de sorció, la caracterització dels materials vers a la seva capacitat per sorbir els metalls pesants, i per tant la quantificació de la K_d , es va realitzar fent servir com a solució de contacte la pròpia solució de sòl inicial. La reversibilitat d'aquesta sorció també es va avaluar mitjançant assajos de desorció emprant com a solució de contacte una solució que simulava la composició iònica de la solució de rentat del sòl però sense metalls pesants.

En general, els valors de K_d obtinguts van mostrar una elevada variabilitat entre materials (fins a tres ordres de magnitud). Per al cas de sòls contaminats amb pH neutre, tal com el sòl HUE, la MX-80, el material zeolític i l'escuma sucrera van ser materials prometedors pel Cd i el Zn, i les cendres volants pel Cd ja que presentaven uns valors de K_d entre 10^3 i 10^4 L kg^{-1} . Per al cas de sòls contaminats àcids, com ara el sòl ALJ, el material zeolític i les cendres volants van ser uns bons candidats pel Ni, Cd, Cu i Zn ja que presentaven uns valors de K_d superiors a 10^3 L kg^{-1} . A més, la reversibilitat de sorció va ser majoritàriament baixa per a tots els materials ($< 20\%$), el que va indicar una bona retenció del metall.

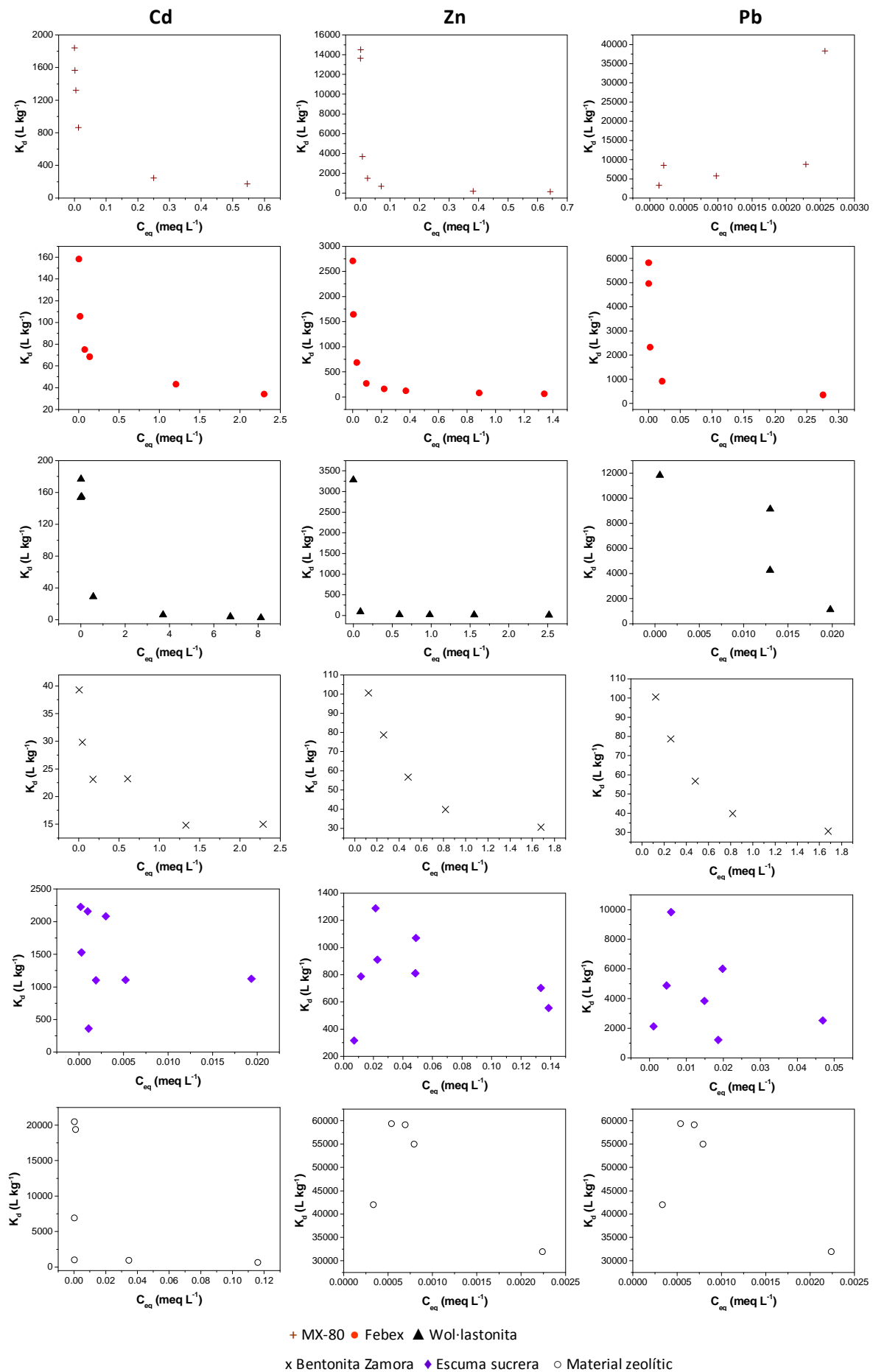


Figura 2. Isotermes de sorció de Cd, Zn i Pb en els materials.

A partir de l'exhaustiva caracterització es pot concloure que l'elecció del material més adient en la immobilització de metalls ha de ser estimada anteriorment al seu ús en l'addició de sòls contaminats amb metalls pesants mitjançant la caracterització de la seva estructura i determinant la seva capacitat per modificar la interacció sòl-metall, ja sigui incrementant el pH del sòl o la seva retenció específica. A partir dels resultats obtinguts es recomana l'escuma sucrera, les cendres volants i el material zeolític, tant de manera individual com mesclats (escuma sucrera+cendres volants o escuma sucrera+material zeolític), com a materials candidats a ésser emprats en la remediació de sòls contaminats amb metalls pesants.

3.3.2 Avaluació de l'eficàcia a escala de laboratori de l'addició de materials a un sòl contaminat

Un cop caracteritzats els materials, es va examinar la seva eficàcia en la immobilització de metalls pesants en ser addicionats als sòls contaminats. Les mescles material-sòl van ser preparades pels mateixos sòls i materials anteriorment mencionats, tot i que algunes combinacions no van ser examinades. Les mescles sòl i material van ser preparades al 10% (10 g material/90 g sòl) ja que es tracta d'una dosi que manté la qualitat del sòl i permet la valorització dels materials emprats. De fet, es van estudiar dosis superiors i la remobilització del metall al sòl no disminuïa respecte als resultats obtinguts amb dosis al 10%. Les mescles es van realitzar reproduint al màxim les condicions que es poden donar a escala de camp una vegada addicionat el material, és a dir, sotmetent la mescla a cicles d'assecat-mullat, on en cada cicle s'humiteja la mescla i es deixa evolucionar en un recipient tancat durant 48 h a 40 °C. Passat aquest temps s'asseca durant unes altres 48 h a 40 °C.

Un cop creades les mescles sòl+material, en una primera etapa es va determinar la ANC de les mescles i es va comparar amb el resultat obtingut anteriorment pel sòl sense addició de material. Com ja era d'esperar, les bentonites no van millorar significativament la ANC dels sòls. En canvi, les mescles amb el material zeolític, la wol-lastonita i l'escuma sucrera van augmentar de forma significativa el pH dels sòls i la seva capacitat amortidora.

Es va aplicar el test de lixiviació de pH_{stat} per estudiar la lixiviació de metalls pesants en sòls i mescles a diferents valors de pH. A més de quantificar la concentració de metall en els lixiviats, es van obtenir els difractograms dels residus de les mescles amb la finalitat d'obtenir informació addicional en relació amb l'efecte de l'addició del material al sòl contaminat, per tal d'observar o no possibles canvis en les fases cristal·lines presents en funció del pH. Els resultats van confirmar que l'addició dels materials no va suposar la formació de noves fases cristal·lines, tot i que no es pot descartar la formació de fases amorfes.

La concentració dels metalls en l'extracte va mostrar una forta dependència amb el pH on les corbes de lixiviació per a totes les mostres van seguir el mateix patró: la lixiviació de metall va augmentar amb una disminució del pH, mentre que va disminuir fins a fer-se negligible a pH bàsics. En el cas dels elements majoritaris, la diferència en el patró de lixiviació era deguda al material que s'havia addicionat el sòl, ja que a causa de la seva composició aquest feia augmentar el contingut de metall. Aquest va ser el cas del Ca per les mescles amb l'escuma sucrera i la wol-lastonita, el Al per les cendres volants, el material zeolític i les bentonites, i el Mg per les bentonites i la wol-lastonita.

La **Figura 3** mostra les corbes de lixiviació dels elements traça per a les diferents mescles resultants, aquesta figura equival a la Figura 7 de la secció 2.3.2 però expressat en % d'extracció. Es pot observar que els elements traça van seguir el mateix patró de lixiviació, a excepció del Pb i el As. Aquest comportament és consistent amb el fet que el nombre de setis de sorció per als cations va decreixer amb el pH, mentre que la competició amb els protons pels setis de sorció va augmentar. Per les mescles amb el sòl HUE es pot observar clarament una disminució de la lixiviació a pH àcids la qual va més enllà del propi efecte de dilució de la concentració de metalls en el sòl. Aquest decreixement addicional, el qual va arribar fins al 40 % pel Ni i el Cd, es va observar en les bentonites MX-80 i FEBEX i en el material zeolític. Aquests resultats van ser consistents amb les propietats de sorció dels materials. En canvi, pel sòl ALJ l'efecte beneficiós de l'addició dels materials, més enllà del propi efecte de dilució de la concentració de metalls en el sòl, es va observar només en el Cd i el Zn per tots els materials testats excepte per la bentonita MX-80.

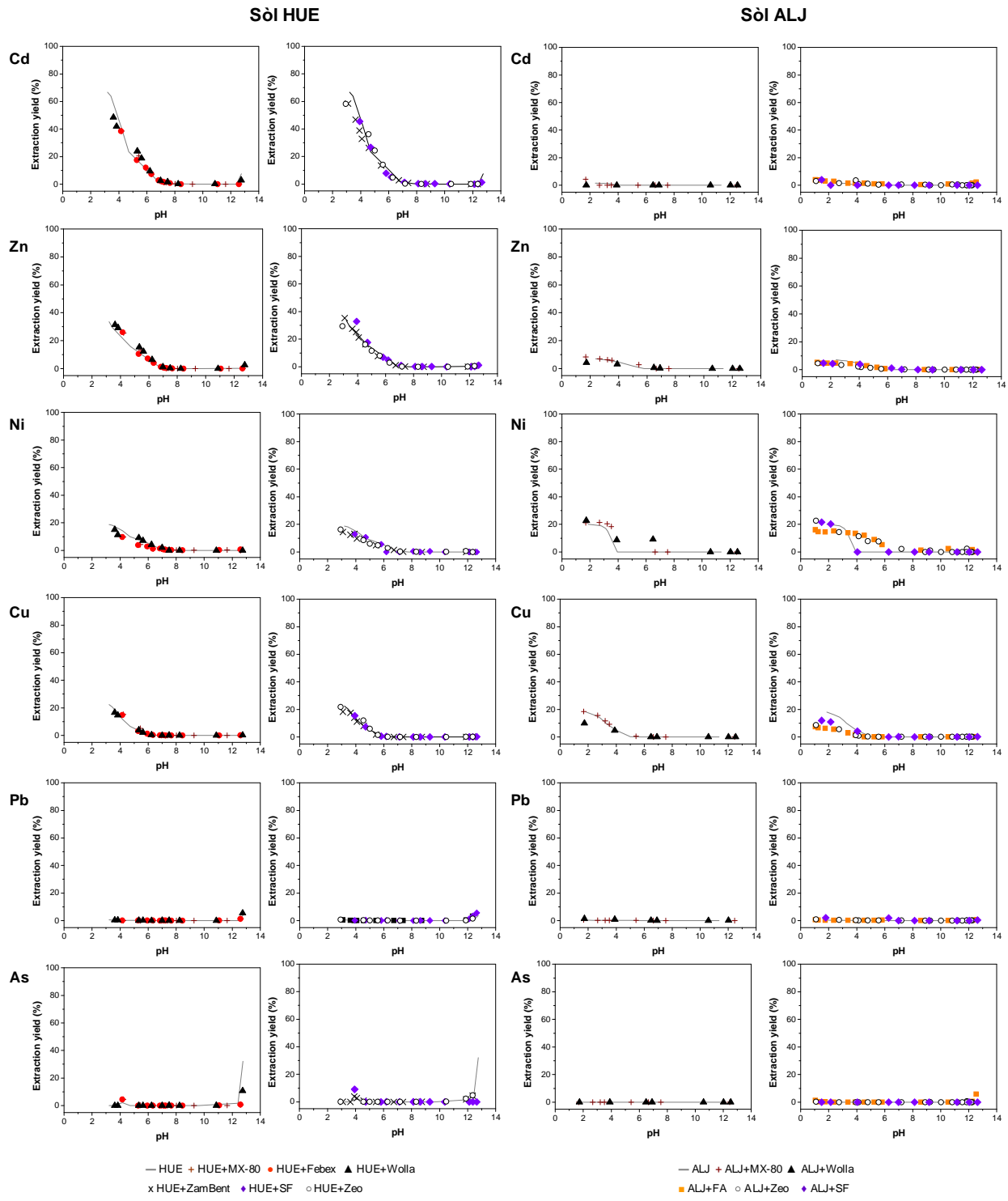


Figura 3. Corbes de pH_{stat} dels elements traça.

A més de realitzar una anàlisi del patró de comportament de les corbes de lixiviació, es va avaluar amb detall la situació inicial de la mescla resultant, sense adició ni d'àcid ni de base. Pel sòl HUE, el qual presenta un pH neutre (6,7) l'addició dels materials no va modificar substancialment el pH del sòl tret de l'escuma sucrera que el va fer augmentar fins a 8,1. La lixiviació dels elements traça va decreixer en la majoria dels casos però aquest decreixement es va fer més substancial en el cas de les mescles amb els materials MX-80 i material zeolític, ja que feien augmentar els setis de sorció específica del sòl d'acord amb els valors obtinguts de K_d .

L'efecte dels materials en incrementar el pH del sòl ALJ i per tant disminuir la lixiviació dels elements traça va ser major que en les mescles amb el sòl HUE, ja que es partia d'un pH inicial molt àcid (2,4). Tot i així, les mescles resultants van tenir un pH àcid, tret de les mescles amb l'escuma sucrera i la wol-lastonita, on la mescla resultant va arribar a un pH de 8,1 i 6,9, respectivament, tal i com es preveia amb la seqüència de la ANC. En aquest cas, l'efecte beneficiós que es podria esperar dels materials MX-80 i del material zeolític basat en l'increment de setis de sorció específics no es va observar en aquest sòl ja que el pH de les mescles va ser molt baix i la competició pels setis de sorció va augmentar amb la presència de protons. Per tant, en el cas del sòl ALJ la disminució en la lixiviació bàsicament va ser a causa de l'increment de pH.

Amb els resultats obtinguts podem concloure que, tal i com era previsible, l'efecte de materials, com ara l'escuma sucrera i la wol-lastonita, amb una elevada ANC feien augmentar el pH de la mescla resultant i per una altra banda, l'efecte positiu de certs materials, com el material zeolític i la bentonita MX-80, en fer augmentar la capacitat de sorció dels sòls.

3.4 Aplicació de la metodologia anteriorment establerta per avaluar l'eficiència dels materials a escala de planta pilot

Un cop realitzats tots els estudis a escala de laboratori i amb els resultats obtinguts es va procedir a l'estudi d'un cas real a escala de planta pilot, pas necessari abans de passar a una escala real. Tot i que els estudis de laboratori previs van suggerir l'ús del material zeolític, escuma de sucrera i/o d'alguna bentonita, com ara la MX-80, les dificultats en disposar de quantitats suficientment grans d'aquests materials va obligar a treballar amb materials subministrats per l'empresa HC Energía (actualment EPD Energía), concretament la calcita, la qual és un material alcalí emprat per amortir solucions provinents dels processos de dessulfuració, i el guix, el qual és un subproducte de la dessulfuració dels gasos de combustió d'una central tèrmica.

Aquests estudis es van realitzar en el context d'un projecte d'investigació amb transferència de coneixement/tecnològica amb dues empreses relacionades amb la gestió de sòls contaminats (BEFESA GRI) i la generació de residus industrials (HC Energía). Es va treballar amb un sòl pirític similar a l'assajat prèviament (ALJ2) i pel que fa als materials, com que no s'havia fet cap estudi previ a escala de laboratori es va procedir a realitzar la caracterització individual dels mateixos i estimar la seva eficiència en ser adicionats al sòl d'estudi, tant individualment com conjuntament.

A més de l'anàlisi estructural, es va determinar la capacitat de sorció dels metalls pesants a partir de la pròpia solució de sòl. Aquesta va ser major en la calcita que no pas en el guix, segurament a causa de l'elevat pH del material i l'elevat contingut en carbonat el qual afavoreix la precipitació dels metalls. De fet, la seqüència dels valors de K_d obtinguts va anar en concordança amb la corresponent constant del producte de solubilitat. Per ambdós materials el percentatge de reversibilitat de sorció provinent de la solució de sòl simulada a partir de la seva composició iònica va ser molt baix (<10%).

Com ja era esperable, la quantificació de la ANC va mostrar que el sòl presentava una ANC molt baixa (-86 meq kg^{-1}) i els materials uns valors per sobre dels trobats a la literatura per sòls i sediments, sobretot en el cas de la calcita ($17000 \text{ meq kg}^{-1}$), valor equiparable al de l'escuma sucrera. El guix, tot i presentar un valor de ANC elevat (1200 meq kg^{-1}), la seva addició al sòl no va millorar el valor significativament (-62 meq kg^{-1}). En canvi, la calcita va augmentar el pH del sòl i la seva ANC (1100 meq kg^{-1}). Aquests resultats van millorar en addicionar ambdós materials simultàniament (1510 meq kg^{-1}), fet que fa pensar que l'efecte del guix va augmentar en neutralitzar el sòl prèviament amb l'addició de la calcita.

Pel que fa referència a la lixiviació dels metalls en funció del pH en totes les combinacions material-sòl es va observar el mateix patró mencionat anteriorment per les altres mescles. La concentració dels metalls en els extractes va mostrar una forta dependència amb el pH, la lixiviació va augmentar amb la disminució del pH i aquesta va disminuir fins a fer-se negligible a pH bàsics, a excepció del Pb i As on la lixiviació augmentava a pH bàsics però amb baixos percentatges d'extracció respecte al total ($< 2\%$).

També es va analitzar amb detall la situació inicial del sòl i les mescles resultants, sense addició ni d'àcid ni de base, i els resultats obtinguts de la concentració de metall es van comparar amb els límits establerts per admetre un residu en un abocador per residus no perillosos segons la decisió del Consell Europeu sobre residus. Tal i com mostra la Taula 5 de la secció 2.4, l'addició del guix no va modificar el pH del sòl, mentre que la calcita i la combinació d'ambdós materials va fer augmentar el pH fins a gairebé 7. També es va observar com la lixiviació dels elements traça va decreixer en la majoria dels casos però aquest decreixement es va fer més substancial en el cas de la calcita o de la combinació dels dos materials fins arribar a estar per sota dels límits legiscats mencionats anteriorment, com va ser el cas del Cu i del Pb, i del Zn amb l'addició d'ambdós materials.

Un cop realitzats els experiments amb els nous materials a escala de laboratori i observar que a partir dels resultats obtinguts la calcita asseguraria un augment del pH del sòl, a causa de l'elevat pH del material (9,3), i per tant, podria produir una

disminució en la mobilitat dels metalls pesants, i que l'ús individual del guix no seria una bona opció, es va procedir a realitzar els estudis a nivell de planta pilot amb una mescla d'ambdós materials, calcita i guix al 10% (10 calcita: 10 guix:80 sòl).

La planta pilot es va constituir a Nerva, Huelva, dins de les instal·lacions de BEFESA GRI. Tal i com es pot veure a la **Figura 4**, la planta pilot constava de dues foses de 20 m³ cadascuna, una destinada al sòl no remeditat i l'altra al sòl remeditat.



Figura 4. Sòl no remeditat (esquerra) i sòl remeditat (dreta).

Cada fosa es va dividir en quatre canals, els quals estaven connectats amb un sistema de pous amb bombes, tal i com es veu a la **Figura 5**, amb l'objectiu de recollir i monitoritzar els lixiviats provinents de la irrigació periòdica de les foses o deguts a episodis de pluja.



Figura 5. Bombes de recollida de lixiviats amb sondes de pH, conductivitat i temperatura.

La primera presa de mostra de sòl es va dur a terme 7 dies després de la constitució de la planta pilot. En total van haver-hi quatre preses de mostra de sòl (3, 5 i 6 mesos després). Tal i com es pot observar a la **Figura 6**, les mostres de sòl van ser recollides aleatòriament pels diferents canals de la fosa amb uns cores de 60 cm de longitud i 8 cm de diàmetre.



Figura 6. Presa de mostra planta pilot

Les concentracions totals tant dels elements majoritaris com traça, mesurades tant en el sòl no remediado com en el sòl remediado, es van mostrar constants al llarg de l'experiment amb una certa variabilitat a causa de l'heterogeneïtat constitucional del sòl ja que no havien estat tamisats i el canvi d'escala que va suposar passar de treballar a nivell de laboratori a treballar a nivell de planta pilot.

Els resultats obtinguts a escala de camp van corroborar que l'addició dels materials al sòl, a més a més del possible efecte de dilució dels materials, feia augmentar el pH del sòl fins a 5 unitats de pH, i que l'estabilitat dels materials adicionats es va mantenir al llarg dels sis mesos, ja que tant el pH com la ANC es van mantenir constants sense necessitat d'addicionar noves dosis de material. Aquest fet va confirmar que la dosi de materials adicionats, en especial la calcita, era adequada per augmentar el pH del sòl. En el cas de les mostres de sòl no remediado els valors de ANC van ser molt baixos però amb el temps van augmentar lleugerament, tot i que el pH es va mantenir constant. La Figura 9 de la secció 2.4 mostra un exemple d'una corba de valoració de pH d'ambdós sòls per a dues preses de mostra diferents. En el cas del sòl no remediado, amb el temps,

es va observar un desplaçament de la corba cap a valors de pH més bàsics el qual es va traduir en un valor de ANC més elevat. Aquest desplaçament podia ser degut a causa de la oxigenació del sòl, ja que aquest es trobava a la intempèrie. Fet que podia fer pensar que el sòl no remediat estava patint una atenuació natural de la mobilitat de metalls.

La lixiviació dels metalls en el sòl no remediat i remediat va ser avaluada mitjançant l'aplicació del test pH_{stat} . Com era d'esperar la lixiviació dels metalls va augmentar amb la disminució del pH. Pel que fa als elements majoritaris, l'addició dels materials al sòl va suposar un increment en la lixiviació de Ca a pH àcids a causa de la composició dels mateixos, sulfat i carbonat de calci pel guix i la calcita, respectivament. En el cas del Fe, la seva lixiviació en el sòl no remediat a pH àcids va disminuir amb el temps, segurament a causa de la formació de minerals Fe-S menys solubles, i el patró pel sòl remediat va ser el mateix però sense cap efecte significatiu amb el temps. Tal i com es va observar pel Fe, la lixiviació del S va disminuir amb el temps, fet que també va indicar un canvi en l'especiació del S amb el temps cap a la formació de minerals secundaris de diferent solubilitat, minerals solubles tals com rocenita ($FeSO_4 \cdot 4H_2O$), melanterita ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), poitivenita ($(Cu,Fe,Zn)SO_4 \cdot H_2O$), i minerals insolubles tals com la jarosita ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) i la schewertmannita ($FeO_8(OH)_6(SO_4)$). Tal i com es pot observar a la Figura 11 de la secció 2.4, com exemples de processos d'oxidació-reducció de la pirita que comporten canvis de solubilitat dels elements relacionats, s'ha pogut evidenciar l'existència d'una fase cristal·lina de romerita ($Fe(II)Fe(III)_2(SO_4)_4 \cdot 12H_2O$) associada a l'oxidació de la pirita la qual desapareix al llarg del temps a causa de la seva dissolució. Aquest fet podria explicar la disminució en la lixiviació del Fe i S obtinguda en aplicar el pH_{stat} a les diferents mostres analitzades al llarg del temps. No obstant, aquesta disminució de la concentració de Fe i S no es va observar quan es va determinar la concentració total ja que la fracció mòbil és molt més baixa que la total.

Respecte a les corbes de lixiviació dels elements traça van seguir el mateix patró observat fins al moment. La lixiviació va augmentar a pH àcids i aquesta va disminuir a mesura que augmentava el pH fins arribar a fer-se negligible, o en el cas del Pb obtenint un valor d'extracció del metall respecte a la concentració total inferior al 2%.

Igual que passava amb el Fe i el S en el sòl no remediado, es va poder observar com la lixiviació dels metalls disminuïa amb el temps, especialment en el Cu, As i Zn. Tal i com s'ha vist anteriorment, la formació de minerals de S menys solubles podria ser la responsable de la disminució en la solubilitat dels metalls amb el temps. Aquesta atenuació del sòl amb el temps es va posar de manifest als estudis fets a escala de planta pilot. L'atenuació és un efecte que s'ha de tenir en compte i estudiar amb més detall per poder estimar una acció de remediació més eficient en episodis de contaminació. Tot i que aquest tipus de sòls pirítics poden trobar-se al llarg de la Faixa Pirítica Ibèrica, es va tractar d'un sòl molt específic, ja que la contaminació sol ser soluble i no particulada, com era aquest cas.

Per acabar de completar l'estudi es va examinar la lixiviació dels metalls en la situació inicial i es va comparar amb els límits establerts per admetre un residu en un abocador per residus no perillosos. Els valors obtinguts en el sòl no remediado sempre es van trobar per sobre d'aquests límits, tot i que amb el temps la lixiviació dels metalls va disminuir. En canvi, en el cas del sòl remediado les concentracions dels metalls pesants es van trobar per sota del límit de quantificació al llarg de tot el període. Aquesta immobilització a causa de l'addició dels materials, no només és deguda a un efecte de dilució en la concentració dels metalls en el sòl, sinó que també es deu a l'efecte en l'increment de pH que produeix l'addició dels materials. Es passa d'un sòl extremadament àcid a un sòl gairebé bàsic (7,5).

Finalment, també és interessant comparar aquesta informació amb els lixiviats dels metalls recollits en la planta pilot. Tot i que els valors no es van poder comparar directament, ja que les ràtios que es van fer servir per obtenir els lixiviats a nivell de laboratori van ser totalment diferents a les de nivell de planta pilot. A més, se li ha de sumar el fet que les mostres dels lixiviats provinents dels diferents canals no es van poder recollir durant tot el període experimental a causa d'un mal funcionament de les bombes. Tanmateix, fent una comparativa dels resultats, es va observar la mateixa tendència observada en els lixiviats provinents del pH_{stat} . Les concentracions als lixiviats dels metalls pesants provinents dels canals del sòl remediado eren molt inferiors als lixiviats del sòl no remediado, i en alguns casos l'ordre de magnitud del lixiviat era el mateix que els lixiviats provinents del pH_{stat} .

Es pot concloure doncs que l'addició de residus industrials com ara la mescla de calcita i el guix va ser una bona estratègia de remediació ja que va fer augmentar el pH del sòl i el seu efecte es va mantenir amb el temps. Per tant, es va aconseguir un doble efecte, remediador el sòl i reutilitzar materials residuals evitant el cost que comporta haver-los de tractar. A més a més, els resultats obtinguts a escala de laboratori van portar a les mateixes conclusions que els resultats obtinguts a escala de planta pilot, fet que confirma la utilitat dels assajos de laboratori per predir l'eficàcia dels materials candidats a emprar en estratègies de remediació a major escala.

4. Conclusions

Respecte al primer objectiu específic plantejat (comparació de mètodes analítics per a la determinació del contingut total d'elements en mostres inorgàniques d'interès ambiental), les principals conclusions van ser les següents:

1. De l'estudi de la validació de la veracitat dels mètodes, dels dos termes que composaven la incertesa global dels resultats, u_{biaix} i u_{proc} , va ser el terme u_{biaix} qui va presentar una major contribució.
2. La microfluorescència de raigs-X es va descartar com a mètode a emprar en la determinació de la concentració total de contaminants inorgànics en mostres ambientals, ja que els resultats obtinguts varen ser estadísticament superiors als valors certificats pels metalls pesants. En el cas dels elements majoritaris es van obtenir generalment valors molt superiors als valors informatius dels materials de referència. El fet que aquesta tècnica faci mesures en punts individuals de l'àrea total de la mostra la inhabilita per a l'anàlisi ambiental.
3. La fluorescència de raigs-X podria ser un mètode adient i ràpid per a la determinació de contaminants inorgànics en matrius ambientals, tot i que presenta les seves limitacions per alguns elements, ja sigui perquè es troben per sota del límit de quantificació, com ara Cd pel material de referència 142R, o perquè es troben a baixes concentracions, com ara el Cd pel material de referència 143R i Co per ambdós materials de referència. En el cas dels elements majoritaris els valors de concentració tant es van trobar per sota com per sobre, depenent del metall i del material de referència, del valor informatiu del material de referència.
4. La digestió de les mostres per aigua règia, seguida d'una mesura per espectrometria atòmica (per ex., ICP-OES o ICP-MS), únicament hauria d'emprar-se com a un procediment ràpid i útil per estimar la concentració total dels elements, tot acceptant que per alguns elements els resultats podrien donar concentracions inferiors a les reals, com ara el Cr, Ni o Pb. Els valors

obtinguts pels elements majoritaris es van trobar per sota dels valors indicatius del materials de referència, a excepció del Fe pel qual donava valors superiors als valors informatius dels materials de referència.

5. La digestió de les mostres amb microones focalitzades, amb la mescla d'àcids $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$, combinada amb la mesura per una tècnica òptica adient, es va proposar com el millor mètode per a la determinació, tant d'elements majoritaris com traces, en matrius ambientals inorgàniques.

En relació amb el segon objectiu específic plantejat (avaluació de tests de lixiviació per a predir la mobilitat de metalls pesants en mostres ambientals), les principals conclusions van ser les següents:

6. De tots els agents emprats per a l'extracció de metalls, el EDTA va extreure una fracció major de metall en totes les mostres analitzades al mateix valor de pH, a causa del mecanisme de complexació propi d'aquest agent extractant.
7. El test de lixiviació pH_{stat} va donar una informació diferenciada del patró de lixiviació dels elements investigats en funció no només de l'element mateix, sinó també del tipus de mostra i de l'origen de la contaminació.
8. La fracció extraïble de metalls en les mostres examinades, derivada de l'aplicació d'extraccions simples on intervenen mecanismes de solubilitat, CaCl_2 0,01M, i de pH, CH_3COOH 0,43M, van presentar una correlació amb els valors obtinguts de l'aplicació del test de lixiviació pH_{stat} al mateix valor de pH. Per aquells extractants on intervenen altres mecanismes com el bescanvi catiònic, CaCl_2 1M, la correlació amb els valors obtinguts de l'aplicació del test de lixiviació pH_{stat} es va donar només en alguns casos.

9. L'extracció amb el test de pH_{stat} al pH més àcid examinat va permetre quantificar la lixiviació màxima d'un metall pesant en una mostra ambiental, el que pot estimar la fracció mòbil màxima del metall a llarg termini. Tot i que la fracció extraïble dels metalls amb EDTA va ser major que la obtinguda en el punt de pH_{stat} equivalent, comparant aquest valor amb el punt de pH més àcid del pH_{stat} , es va observar que aquest últim era el que donava la lixiviació màxima dels metalls i per tant, permet estimar la fracció mòbil màxima de metall a llarg termini.

Pel que fa al tercer objectiu específic plantejat (establiment d'una metodologia de laboratori per a la selecció de materials per la immobilització de metalls pesants en sòls contaminats), les principals conclusions van ser les següents:

10. Dels resultats obtinguts de la determinació de la capacitat de neutralització àcida (ANC), es van destacar aquells materials amb valors de ANC molt per sobre dels habituals en sòls, com ara l'escuma sucrera i la wol-lastonita, amb uns valors de ANC de 17000 i 5400 meq kg^{-1} , respectivament.
11. Pel cas de sòls contaminats amb pH neutre, tal com el sòl HUE, l'estimació de la capacitat de sorció dels materials mitjançant el coeficient de distribució sòlid-líquid (K_d) va mostrar que la bentonita MX-80, el material zeolític i l'escuma sucrera van ser materials prometedors pel Cd i el Zn, i les cendres volants pel Cd, amb valors de K_d entre 10^3 i 10^4 L kg^{-1} . Per al cas de sòls contaminats àcids, com ara el sòl ALJ, el material zeolític i les cendres volants van ser uns bons candidats pel Ni, Cd, Cu i Zn, amb valors de K_d superiors a 10^3 L kg^{-1} .
12. Es va observar que la sorció dels metalls en els materials va ser força irreversible ja que, generalment, els percentatges de desorció varen ser molt baixos.

13. L'addició dels materials als sòls va produir en molts casos una disminució en la lixiviació dels metalls pesants a pH àcids per sobre de l'efecte de dilució de la concentració de metall en els sòls, tal com es podia esperar per la seva capacitat de sorció. En el sòl HUE, es van quantificar disminucions de fins a un 40 % pel Ni i el Cd en les mescles on s'havia addicionat el materials MX-80, FEBEX i el material zeolític. En canvi, pel sòl ALJ es va observar una disminució en la lixiviació a causa de la capacitat de sorció dels materials per a tots els materials testats pel cas del Cu i el Zn, tot exceptuant la bentonita MX-80 on no es va observar la seva capacitat de sorció.

Respecte al quart objectiu específic plantejat (aplicació de la metodologia anteriorment establerta per avaluar l'eficiència dels materials a un estudi a escala de planta pilot), les principals conclusions van ser les següents:

14. L'estudi a nivell de planta pilot va requerir caracteritzar i emprar nous materials, concretament calcita i guix, a causa del canvi d'escala.

15. Es va predir a escala de laboratori que la calcita asseguraria un augment del pH del sòl, a causa de l'elevat pH del material (9,3) i de la seva elevada ANC (17000 meq kg⁻¹). En canvi el guix, tot i presentar un pH elevat (7,8), la seva ANC va ser més baixa (1200 meq kg⁻¹).

16. La calcita va presentar uns valors de K_d superiors als valors de K_d del guix. Els valors de K_d per a la calcita es van trobar, majoritàriament, per sobre de 10³ L kg⁻¹, a excepció del Cd i el Zn que van donar uns valors de 3,5 i 45 L kg⁻¹, respectivament. En canvi, els valors de K_d pel guix es van trobar per sota de 10³ L kg⁻¹, sent el Cd, Ni i Zn els metalls que van presentar una menor K_d (5,4; 2,3 i 5 L kg⁻¹, respectivament).

17. A partir dels resultats obtinguts a escala de laboratori es va procedir a realitzar els estudis a nivell de planta pilot, amb un sòl pirític similar a l'investigat

prèviament a escala de laboratori, i amb una mescla d'ambdós materials, calcita i guix al 10% (10 calcita: 10 guix: 80 sòl).

18. L'addició dels materials al sòl van provocar una disminució en la lixiviació dels metalls pesants en la situació inicial de la mescla resultant per sota del límit de quantificació, a causa principalment de l'augment del pH en la mescla sòl+materials resultant. Aquesta situació es va mantenir al llarg de tot el període estudiat.
19. En el cas concret d'aquest sòl pirític, els estudis a escala de camp van posar de manifest una disminució de la lixiviació del Fe, S i dels metalls pesants en el sòl no remediat amb el temps, a causa de l'oxidació de la pirita, lixiviació dels sulfats solubles formats i la probable formació de minerals secundaris menys solubles, tal com la jarosita.
20. Els lixiviats recollits a la planta pilot van evidenciar el patró de disminució en la concentració dels metalls lixiviables a causa de l'addició de materials, tot confirmant la concordança entre els resultats obtinguts de l'aplicació del test de lixiviació pH_{stat} a nivell de laboratori i les mostres de la planta pilot.

