



Universitat Politècnica de Catalunya

Programa de doctorat de recursos naturals i medi ambient

Presència, mobilitat i risc d'elements traça en sòls naturals

Els mecanismes de sorció com a reguladors de l'equilibri sòl-aigua



Xavier Martinez Lladó

Tesi Doctoral

Manresa, 2008

Directors:

Vicens Martí Gregorio

Miquel Rovira Boixaderas

Agraïments

Des dels inicis de començar la tesi, un pensament recurrent que em venia al cap era què hi posaria als agraïments. Indirecta o directament, m'ha ajudat tanta gent durant aquests gairebé cinc anys, que sempre pensava que seria impossible recollir tothom en aquestes línies, que em deixaria algú. I, evidentment, segur que m'he deixat algú. Així doncs, m'agradaria començar agraïnt a totes aquelles persones, que segur són moltes, que han col·laborat en aquest treball i que no cito textualment a continuació.

És inevitable començar agraïnt a en Joan de Pablo tot el què ha fet per a mi durant aquests anys. Recordo que el primer cop que vaig tractar amb ell estava un xic espantat. Era per demanar-li per fer el projecte de final de carrera al CTM. Qui m'ho havia de dir que la imatge seriosa i freda que tenia d'ell estava tan equivocada i que allà començava aquesta història. Ell m'ha ensenyat a recórrer els camins de la ciència però si li agraeixo especialment quelcom, és el bon humor i optimisme que sempre m'ha transmès.

Podria estar pàgines i pàgines parlant de la relació que he tingut amb els meus directors: en Miquel i en Vicens. Ells sempre han estat per mi un model a seguir. Ells, encara que no ho sàpiguen, són els veritables culpables de què decidís fer la tesi. Sempre he admirat la passió que aporten a tot el que fan i que transmeten als qui ténen al voltant. A part d'això, han estat uns molt bons companys de feina des dels inicis, i m'han ensenyat moltes més coses de les que s'imaginem.

Guardo un record molt especial per al Ferran. És evident que sense ell això no hauria estat el mateix. Amb ell recordo les millors estones que he passat durant aquest viatge. D'ell he après que les coses s'han d'agafar amb la relativitat que es mereixen i que, per sobre de tot, el més valuós que he descobert durant aquests anys són les persones.

De tant en tant, tens la sort de creuar-te amb persones que es creuen el què fan i de qui aprens que tot té un sentit. En el meu cas, un d'aquests ha estat en Miquel Vilà. Ell és el culpable de bona part del què hi ha escrit en aquest treball i sense ell això hauria tingut molt menys sentit. Gràcies per obrir-me les portes de casa teva i per fer-me una mica menys ignorant en el terreny de la geologia.

I parlant de geòlegs, moltíssimes gràcies també al Carles Ayora i el Fidel Grandia. El primer per ensenyar-me, in-situ, que no tot s'acaba al laboratori i que la naturalesa és molt més bonica i complicada que un tub d'assaig. Al Fidel li he d'agrair el temps dedicat a ensenyar-me a utilitzar els ordinadors per donar un sentit al treball realitzat.

Molt bonica ha estat també la meva relació amb les persones del departament d'Enginyeria Química, començant per la Sandra, amb qui vaig tenir la sort de passar un dels millors viatges de feina. El Javi també

ha estat un referent durant aquests anys, el seu entusiasme per fer coses és encomanadís i m'ha ajudat molt més del què es pensa. L'Oriol també ha sigut un exemple a seguir, primer obrint-me les portes de casa seva i acompanyant-me a buscar mostres, i després des d'Irlanda, enviant-nos munts de correus per parlar del famós tema del port. L'Ernesto, la Rosa, la Souad, el César i l'Ignasi també mereixen ser citats en aquestes línies i guardo molt bon record d'ells.

No puc deixar d'agrair i recordar tots els companys de laboratori i despatx. La Miriea, el Jordi, el Josep i l'Arnau als inicis, quan teníem gairebé tot el laboratori i el despatx per nosaltres, per deixar pas a la Isabel, la Sandra, les Montses, les Laies, la Neus, la Cristina, el David, el Ramon i el Frederic. A tots, moltes gràcies per fer la feina més agradable cada dia. Moltes gràcies també a tots els altres companys i companyes del CTM amb qui he compartit edifici durant aquests anys.

No tinc paraules per agrair a l'Enric, el Marcel, l'Oriol, l'Isaac i el Cesc tot el que han fet per a mi durant aquests anys. Amb ells comparteixo els millors records i d'ells he après que, per molt que canviïn les coses, per molts tords que dongui la vida, la veritable amistat és per sempre.

La família, l'Alba, en Joan i la Montserrat, ha estat un suport molt important durant aquests anys. Sempre m'han motivat per intentar ser millor i créixer dia a dia però, el què és més important, han estat allà quan els he necessitat i han sabut deixar-ho tot per fer-me costat. Tot i que els podria haver cuidat millor durant aquests anys, ells sempre m'han donat el suport incondicional per poder seguir endavant.

I només em queda l'Alba. Qualsevol paraula es quedaria curta per descriure el suport que m'ha donat aquests anys. Ella sempre ha estat al meu costat en els moments bons i en els no tan bons, sense demanar res a canvi. Sempre havia pensat que es caminava millor sol, que la vida era, en el fons, un viatge solitari. Que equivocada que estava, ella ha donat i dona sentit a tot el què faig. Gràcies per ser-hi!

Amb el suport del Comissionat per a Universitats i Recerca del Departament d'Innovació, Universitats i Empresa de la Generalitat de Catalunya i el Fons Social Europeu.

Taula de Continguts

<i>Agraiments</i>	3
<i>Taula de Continguts</i>	5
<i>Acrònims i Simbols</i>	9
<i>Resum</i>	13
<i>1 Introducció</i>	17
1.1 El medi ambient i l'evolució tecnològica.....	17
1.2 El sòl.....	18
1.3 Composició del sòl	20
1.4 La contaminació del sòl.....	23
1.5 Els criteris de qualitat del sòl. Metodologies d'anàlisi de risc.....	25
1.6 Els elements traça	27
1.7 La mobilitat de contaminants en el sòl	32
1.8 Els fenòmens de sorció	34
1.9 Conclusions	36
1.10 Referències	37
<i>2 Elements traça en sòls de Catalunya. Valors de fons i referència i relació amb la geologia subjacent</i>	43
2.1 Introducció	43
2.2 Objectius.....	46
2.3 Zona d'estudi	47
2.4 Materials i mètodes	50
2.4.1 Disseny de mostreig.....	56
2.4.2 Execució del mostreig	56
2.4.3 Mètodes analítics.....	57
2.4.3.1 Preparació de mostres	57
2.4.3.2 pH	58
2.4.3.3 Pèrdua de pes a 104 °C	58
2.4.3.4 Determinació de carbonats	58
2.4.3.5 Determinació de Matèria Orgànica.....	58
2.4.3.6 Capacitat de bescanvi catiònic (CBC).....	59
2.4.3.7 Digestió de les mostres de sòl	59
2.4.3.8 Anàlisi elemental per ICP-MS	60

2.4.3.9 Extracció seqüencial segons el mètode de Tessier	62
2.5 Resultats i discussió	64
2.5.1 Paràmetres físico-químics	64
2.5.2 Elements traça en sòls naturals	67
2.5.3 Valors anòmals i ajust a distribucions	72
2.5.4 Càlcul de valors de fons i referència d'elements traça en sòls de Catalunya	76
2.5.5 Elements traça en sòls urbans i industrials	79
2.5.6 Mobilitat d'elements traça en sòls naturals. Extracció seqüencial.	82
2.5.7 Influència de les pràctiques agrícoles	89
2.5.8 Influència de la geologia subjacent	90
2.6 Conclusions	94
2.7 Referències	96
<i>3 Mobilitat d'antimoni en sòls naturals</i>	105
3.1 Introducció	105
3.1.1 Els fenòmens de sorció	105
3.1.2 L'antimoni a la natura	106
3.1.3 Interacció d'Sb amb fases minerals	109
3.2 Objectius	111
3.3 Materials	111
3.3.1 Sòls	111
3.3.2 Caracterització físico-química del sòls	112
3.4 Metodologia Experimental	112
3.4.1 Experiments en sèrie	112
3.4.2 Experiments dinàmics	113
3.4.3 Mètodes de càlcul	114
3.5 Resultats i Discussió	115
3.5.1 Caracterització dels sòls	115
3.5.2 Experiments Batch	115
3.5.2.1 Cinètiques de sorció	115
3.5.2.2 Models cinètics	118
3.5.2.3 Isotermes de sorció	123
3.5.2.4 Models de sorció	124
3.5.3 Experiments en continuu	131
3.5.3.1 Propietats físiques i hidràuliques de les columnes	133
3.5.3.2 Estudi del retard de Sb(V)	135
3.6 Conclusions	141
3.7 Referències	143

<i>4 Els òxi-hidròxids de ferro com a reguladors de la mobilitat de Sb i Se en sistemes naturals</i>	149
4.1 Introducció.....	149
4.1.1 Mobilitat de Se en sistemes naturals. Interacció amb goetita i hematita	151
4.1.2 Interacció de Sb amb goetita sintètica	153
4.2 Objectius.....	153
4.3 Materials	154
4.3.1 Goetita i Hematita naturals.....	154
4.3.2 Goetita sintètica.....	154
4.4 Metodologia Experimental.....	155
4.4.1 Se amb òxids de Fe naturals.....	155
4.4.2 Sb amb goetita sintètica	155
4.5 Metodologia de càlcul.....	156
4.6 Resultats i discussió.....	157
4.6.1 Interacció de Se amb goetita i hematita naturals	157
4.6.1.1 Cinètiques de sorció.....	157
4.6.1.2 Isotermes de sorció	159
4.6.1.3 Sorption edges. Efecte del pH sobre la sorció	163
4.6.2 Interacció de Sb amb goetita sintètica	168
4.6.2.1 Cinètiques de sorció.....	168
4.6.2.2 Isotermes de sorció. Efecte de la força iònica i la temperatura sobre el grau de sorció.	172
4.6.2.3 Sorption edges. Efecte del pH sobre la sorció	174
4.7 Conclusions.....	177
4.8 Referències	178

<i>5 Indicadors de risc per a la salut humana associat a la presència d'elements traça en el sòl. Implicacions dels models de transport en el càlcul del risc</i>	183
5.1 Introducció.....	183
5.2 Objectius.....	185
5.3 Càlcul de les concentracions màximes admissibles en el sòl.....	186
5.3.1 Materials i Mètodes	186
5.3.1.1 Metodologia genèrica d'anàlisi del risc.....	186
5.3.1.2 Anàlisi dels efectes.....	187
5.3.1.3 Anàlisi de l'exposició	190
5.3.1.3.1 Ingestió directa de sòl	190
5.3.1.3.2 Inhalació de partícules de sòl.....	191
5.3.1.3.3 Inhalació d'elements traça volàtils.....	192
5.3.1.3.4 Ingestió de plantes	193

5.3.1.3.5 Ingestió de carn	195
5.3.1.3.6 Ingestió de llet	196
5.3.2 Caracterització del risc objectiu.....	197
5.3.3 Resultats.....	198
5.4 Influència dels models de sorció-desorció de contaminants en la caracterització del risc per aigües subterrànies	202
5.4.1 Introducció	202
5.4.2 Materials i mètodes	202
5.4.2.1 Escenari de transport	202
5.4.2.2 Model hidràulic	203
5.4.2.3 Model geoquímic	204
5.4.2.4 Resultats.....	206
5.4.2.4.1 Model del coeficient de distribució (Kd)	206
5.4.2.4.2 Model de complexació superficial	209
5.5 Conclusions	215
5.6 Referències	217
<i>6 Conclusions Generals</i>	221
<i>Annex I</i>	219
I.1 Diagrames de difracció de raigs-X	219
I.2 Relacions i constants termodinàmiques.....	237
I.3 Referències	237
I.4 Publicacions	238
I.4.1 Contribucions a congressos	238
I.4.2 Articles en revistes indexades.....	238

Acrònims i símbols

AAS	Espectrometria d'absorció atòmica
BET	Àrea superficial mitjançant mètode Brunauer, Emmet i Teller
CQS	Criteris de Qualitat del Sòl
CBC	Capacitat de Bescanvi Catiònic
CA	Aproximació de l'additivitat de components
CV	Coefficient de variances
EPA	U.S. Environmental Protection Agency
FAO	Organització d'Aliments i Agricultura de les Nacions Unides
GC	Aproximació de composició generalitzada
GPS	Sistema de posicionament global
HEAST	Health Effects Assessment Summary Tables
ICP-AES	Espectroscopia d'emissió mitjançant plasma acoblat inductivament
ICP-MS	Espectrometria de plasma acoblat inductivament
IRIS	Integrated Risk Information System
OMS	Organització Mundial de la Salut
SIG	Sistemes d'Informació Geogràfica
TLM	Model de la Triple Capa
μ -XRD	Micro difracció de raigs-X
XAS	Espectroscopia d'absorció de raigs-X
XRD	Difracció de raigs-X
XRF	Fluorescència de raigs-X
α	Intèrval de confiança
γ_l	Coefficient de producció d'ordre zero per la fase líquida
γ_s	Coefficient de producció d'ordre zero per la fase sòlida
Γ_{max}	Capacitat màxima de sorció a la fase sòlida
ΔH	Entalpia de reacció
ΔS	Entropia de reacció
ϵ_0	Permeabilitat del buit
σ_H	Càrrega superficial deguda a H^+ i OH^-
σ_{IS}	Càrrega superficial deguda a complexos d'esfera interna
σ_{OS}	Càrrega superficial deguda a complexos d'esfera externa
σ_T	Càrrega superficial total
θ	Porositat
ρ_b	Densitat
σ	Desviació estàndard real d'una població
$\tilde{\mu}$	Mitjana real d'una població
μ_l	Coefficient de degradació de primer ordre del solut a la fase líquida
μ_s	Coefficient de degradació de primer ordre del solut a la fase sòlida
χ^2	Coefficient de regressió chi-quadrat
Ψ	Potencial electrostàtic
A	Àrea
$[A]_i$	Concentració espècie A en el medi i
a_i	Activitat de l'espècie i
AT	Temps mitjà d'exposició
$B_{(a,n,\alpha)}$	Distribució binomial evaluada a a amb n mostres i una probabilitat α
B_{arrels}	Factor de bioacumulació en arrels
B_{fulla}	Factor de bioacumulació en fulles
B_{gespa}	Factor de bioacumulació en gespa
BTF_C	Factor de bioacumulació en carn
BW_{adu}	Pes corporal per adults
BW_{inf}	Pes corporal per infants
C	Concentració a la fase líquida
C_0	Concentració inicial a la fase líquida

C_e	Concentració a la fase líquida a l'equilibri
C_i	Densitat de capacítancia a la capa i
C_{IC}	Concentració en el sòl que provoca una taxa de sobrerisc de 10^{-5} per via inhalatòria
C_{IS}	Concentració mínima que provoca efectes sistèmics per via inhalatòria
C_{OC}	Concentració en el sòl que provoca una taxa de sobrerisc de 10^{-5} per via oral
C_{OS}	Concentració mínima que provoca efectes sistèmics per via oral
C_{VC}	Concentració en el sòl que provoca una taxa de sobrerisc de 10^{-5} per ingestió de vegetals
C_{volS}	Concentració mínima que provoca efectes sistèmics considerant volatilització de conaminants.
C_{VS}	Concentració mínima que provoca efectes sistèmics per ingestió de vegetals
C_{CS}	Concentració mínima que provoca efectes sistèmics per ingestió de carn
C_{CC}	Concentració en el sòl que provoca una taxa de sobrerisc de 10^{-5} per ingestió de carn
c_r	concentració resident o promitjada pel volum de la fase líquida
C_t	Concentració a la fase líquida a temps t
D	Diàmetre
D_h	Coefficient de dispersió hidrodinàmic
D_O	Dosi
E	Energia d'activació
ED	Període d'exposició
ED_{inf}	Període d'exposició per infants
ED_{adu}	Període d'exposició per adults
EF	Freqüència d'exposició
F	Constant de Faraday
$g^{(a,n)}$	Factor d'Odeh avaluat a a amb n graus de llibertat
J_w	Cabal o flux volumètric
k	Constant de velocitat
K	Constant d'equilibri
k_1	Constant de velocitat del model de primer ordre
K_d	Constant del model del coeficient de partició
K_f	Constant del model de Freundlich
K_l	Constant del model de Langmuir
k_{p1}	Constant de velocitat del model de pseudo primer ordre
k_{p2}	Constant de velocitat del model de pseudo segon ordre
K_{S-C}	Factor de transferència sòl-carn
K_{S-L}	Factor de transferència sòl-llet
K_{S-p}	Factor de transferència sòl-planta
K_x	Conductivitat hidràulica longitudinal
K_y	Conductivitat hidràulica horitzontal
K_z	Conductivitat hidràulica vertical
HQ	Quocient de Risc
i	Número de mostra
IF	Dosi d'ingestió ponderada
IR	Taxa d'ingestió
IR_{inf}	Taxa d'ingestió per infants
IR_{adu}	Taxa d'ingestió per adults
l	Coefficient del model del Freundlich
m	Massa de sòlid
Max	Màxim
Min	Mínim
n	Nombre de mostres
ND	No detectat
PA_{ext}	Concentració de partícules a l'exterior
PA_{int}	Concentració de partícules a l'interior
PEF	Factor d'emissió de partícules
$p95$	Percentil 95

q	Concentració a la fase sòlida
q_e	Concentració a la fase sòlida a l'equilibri
$q_{e,m}$	Valor de concentració a la fase sòlida predit
q_t	Concentració a la fase sòlida a temps t
R	Constant dels gasos
RfC	Dosi de referència per via inhalatòria
RfD_D	Dosi de referència per via dèrmica
RfD_O	Dosi de referència per via oral
r	Radi
r^2	Coefficient de regressió
S	desviació estàndard d'una mostra
SF	Factor de potència carcinogènica
SF_O	Factor de potència carcinogènica per via oral
SF_D	Factor de potència carcinogènica per via dermal
$SubRfD_O$	Dosi de referència subcrònica per via oral
T	Temperatura
t	temps
$t_{(a,n)}$	Funció t-Student evaluada a a amb n graus de llibertat
t_i	Temps corresponent al tub i
t_m	temps mort
THQ	Quocient de Risc Objectiu
TR	Taxa de sobrerisc
URF	Factor d'unitat de risc en l'aire
V	Volum de fase líquida
V_f	Valor de fons
VF	Factor de volatilització
v_{H_2O}	Velocitat aparent de l'aigua
V_m	Volum mort
V_r	Valor de referència
\bar{x}	mitjana aritmètica
\tilde{x}	mediana
x	Distància
z_i	Càrrega elèctrica de l'espècie i

Resum

La correcta gestió del sòl és fonamental per a la protecció d'aquest vector ambiental que serveix de suport a bona part de les activitats de la societat actual i constitueix un actor important en els cicles biogeoquímics globals. La contaminació per elements traça i els riscos per a la salut humana i els ecosistemes, derivats de la presència d'aquests en el sòl, és un problema ambiental de consideració important. En aquest aspecte, nombroses agències i administracions, ja han començat a implementar polítiques de protecció basades en els anomenats Criteris de Qualitat del Sòl (CQS), els quals estableixen uns valors llindar que defineixen els límits de concentració en el sòl per a la presa de decisions.

Degut als diferents processos de descomposició de la roca mare, els elements traça es troben de forma natural en el sòl. L'enorme variabilitat d'aquest vector, juntament amb la influència de la geologia subjacent implica que, abans de l'establiment de CQS, és necessari conèixer la concentració de fons d'elements traça en el sòl de cada regió.

Les metodologies d'anàlisi de risc són una eina molt important per a l'establiment de CQS. A partir de la definició d'un escenari representatiu i mitjançant un model d'exposició de la població d'estudi, les eines d'anàlisi de risc són capaces de definir la dosi rebuda. Aquestes metodologies ténen en compte les característiques toxicològiques i l'exposició de la població d'estudi a cada compost o element i estableixen els valors llindar per sota del qual el risc associat a la presència de contaminants en el sòl és assumible.

No obstant això, aquests càlculs requereixen un coneixement exhaustiu de la toxicitat de les substàncies i la seva mobilitat entre els diferents compartiments ambientals. Els elements traça presents en el sòl poden ser transportats fins a les aigües subterrànies, un compartiment ambiental molt més sensible i al qual la població està molt més exposada. És per aquesta raó que és de vital importància conèixer els mecanismes que regulen la mobilitat de contaminants en el sistema sòl aigua i l'obtenció de models que prediguin aquesta mobilitat de forma correcta en les diferents condicions ambientals que poden tenir lloc a la natura.

En una primera part, aquesta tesi s'ha centrat en el càlcul dels nivells de fons d'elements traça en sòls de Catalunya com a etapa prèvia a l'establiment de CQS. Mitjançant eines SIG, s'ha dissenyat una campanya de mostreig per obtenir mostres de sòls naturals representatives de la totalitat del territori. L'anàlisi per ICP-MS i el posterior tractament estadístic de les dades, han permès el càlcul dels valors de fons i referència per a 17 elements traça en sòls de Catalunya. També s'ha estudiat la relació amb la geologia subjacent, així com l'efecte de l'ús del sòl.

Seguidament, s'ha estudiat la mobilitat d'antimoni en sòls carbonàtics naturals adoptant l'aproximació de composició generalitzada. A partir d'experiments batch i en columna s'ha

Resum

estudiat la capacitat de retenció d'antimoni d'aquests sòls i s'han desenvolupat models empírics per a la predicció de la seva mobilitat.

Aplicant l'aproximació d'additivitat de components, s'han estudiat els mecanismes que controlen la retenció d'antimoni i seleni en òxi-hidròxids de ferro. A partir d'experiments batch amb goetita i hematita naturals s'ha verificat l'aplicabilitat diferents mecanismes químics proposats a la literatura per a la complexació de selenit i selenat en aquestes dues fases minerals. En el cas de l'antimoni, s'ha estudiat l'efecte de la temperatura, la força iònica i el pH sobre la capacitat de sorció de la goetita sintètica i s'ha proposat un mecanisme de complexació superficial.

En l'últim apartat s'apliquen les metodologies d'anàlisi de risc per calcular la concentració màxima d'elements traça admissible en el sòl. S'han definit escenaris d'exposició que han permès quantificar el risc associat a la presència d'elements traça en el sòl i s'ha calculat la concentració màxima admissible per a les diferents vies d'exposició.

Finalment, a partir dels resultats obtinguts en els capítols anteriors, s'ha estudiat l'aplicabilitat de l'aproximació de l'additivitat de components i composició generalitzada per a la predicció de la mobilitat de contaminants. Utilitzant codis de transport geoquímic, s'ha definit un model conceptual per estudiar els efectes sobre el càlcul del risc associat a la presència de contaminants en el sistema sòl-aigua.

Abstract

An adequate management of the soil system is essential in order to protect this media where current society develops most of its activities and which acts as a main actor in the global biogeochemical cycles. Trace element pollution and its associated risk for the human health and ecosystems is a concerning environmental problem. In this framework, numerous environmental agencies and governments have already developed protection policies based in what is called Soil Quality Guidelines (SQG) and establishing threshold values which define concentration limits for decision taking.

Trace elements are naturally occurring in soil due to parent material decomposition. The huge variability that soil shows, together with influence of the underlying geology, makes regional background values development a necessary step prior to SQG definition.

Risk assessment methodologies configure a fundamental tool for the SQG establishment. Based in the definition of representative scenarios and using an exposure model, risk assessment tools are capable of calculating the received dose. These methodologies take into account toxicological characteristics a population exposure to each contaminant in order to

calculate the threshold values below which the risk associated to the presence of trace elements in soils is acceptable.

However, these calculations require an exhaustive knowledge of the substances toxicity and mobility between each environmental compartment. Trace elements in soil can be transported to groundwater, a more vulnerable media to which population is more exposed. For this reason, it is crucial to understand the mechanisms involved in pollutants mobility in the soil-water system and the development of models capable of predict this mobility within the naturally occurring environmental conditions.

In the first part, this thesis has focused in the definition of the background levels of trace elements in soils of Catalunya as a previous stage to the SQG establishment. Natural soil samples representative of the whole region have been obtained by means of sampling campaign designed with GIS tools. ICP-MS analysis and subsequent statistical treatment of the data allowed to calculate background and reference values for 17 trace elements in catalan soils. Relationship with underlying geology and soil use influence have also been investigated.

Antimony mobility in natural carbonaceous soils has also been studied using the generalized composition approach. Batch and column experiments allowed to investigate the retention capacity of these soils and the development of empirical models for prediction purposes.

Using the component additivity approach, retention mechanisms that control antimony and selenium in iron oxy-hydroxides have also been studied. Batch experiments with natural goethite and hematite provided evidences of the applicability of previously proposed mechanisms for selenite and selenate complexation to synthetic minerals to natural materials. The effect of temperature, ionic strength and pH in the interaction between goethite and antimony has been studied. A surface complexation mechanism for this interaction has also been proposed.

In the last chapter, risk analysis tools are used to compute the maximum acceptable trace element concentration in soils for human health. Exposure scenarios have been defined in order to quantify the risk associated to the presence of trace elements in soils. Finally, the applicability of the component additivity and generalized composition approach for the prediction of pollutants mobility have been studied. Using geochemical transport codes, a conceptual model has been defined in order to study the influence in the risk assessment of pollutants in the soil-water system.

1 - Introducció

1.1 El medi ambient i l'evolució tecnològica

La tecnologia és un concepte ampli que es refereix al coneixement i utilització d'eines i destreses per part d'una espècie, i com afecta en la seva habilitat per controlar i adaptar-se al medi ambient. En la societat humana és la conseqüència de la ciència i l'enginyeria, tot i que diversos avenços tecnològics precedeixen ambdós conceptes. Tot i que han passat 200,000 anys des de la utilització de les primeres eines de pedra, ha estat en els dos últims segles i, concretament en les últimes dècades, on s'han desenvolupat les eines amb més capacitat d'adaptar el medi a la condició humana.

Alguns sociòlegs opinen que una de les mesures per jutjar l'evolució cultural, és el grau de control i aprofitament de l'energia. En aquest sentit, el consum d'energia a nivell global s'ha gairebé triplicat en els últims 30 anys (Figura 1-1).

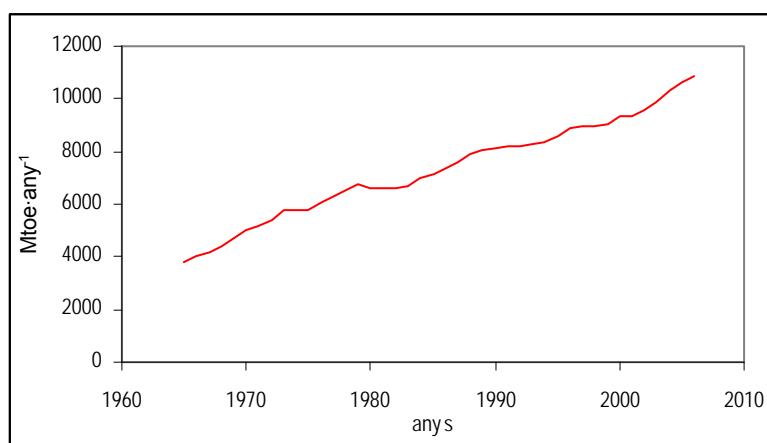


Figura 1-1. Evolució del consum d'energia a nivell global en els últims 40 anys. Font: [1]

Considerant el gràfic anterior i tenint en compte que alguns autors estimen que la nostra civilització és capaç d'aprofitar el 70% dels $1.7 \cdot 10^{17}$ W de potència disponibles a la Terra [2], podem fer-nos una idea de la capacitat que ha adquirit la societat humana per transformar el medi en el que viu.

Però aquesta capacitat de transformació sovint s'ha utilitzat sense tenir en compte les seves conseqüències. El terme desenvolupament sostenible, definit com "el desenvolupament que satisfà les necessitats del present sense comprometre la capacitat de les generacions futures a satisfer les seves pròpies necessitats", no apareix fins al 1987 [3] i, fins molt recentment, la societat no ha sigut conscient de la magnitud de les conseqüències sobre el medi derivades del desenvolupament tecnològic.

Les generacions futures hauran de lluitar contra problemes a nivell global tals com el canvi climàtic, la deforestació, l'esgotament dels recursos naturals o la pèrdua de biodiversitat, tot i tenint en compte que aquests són conseqüència del desenvolupament de només una petita part de la població mundial, i que cada cop hi ha més països en vies de desenvolupament que adopten el mateix model no sostenible.

En el marc de la Unió Europea, el sisè Programa d'Accions Ambientals identifica quatre àrees prioritàries d'actuació: canvi climàtic, natura i biodiversitat, medi ambient i salut i recursos naturals i residus [4]. Per assolir aquests objectius, el Programa defineix el desenvolupament de 7 estratègies temàtiques que cobreixen els camps de: aire, prevenció de residus i reciclatge, medi marí, sòl, pesticides, recursos naturals i medi urbà.

Aquestes estratègies temàtiques es podrien identificar com els elements clau d'actuació per assolir el desenvolupament sostenible de la societat actual. Tot i que s'han fet grans avenços per entendre els processos ambientals, és evident que hi ha una manca de coneixement de com l'activitat humana interacciona amb el medi ambient i que és necessari estudiar l'impacte de la societat actual en l'entorn per equilibrar el creixement econòmic i el desenvolupament sostenible.

1.2 El sòl

El sòl es defineix com la capa superficial de l'escorça terrestre i cobreix, aproximadament, el 30% de la superfície planetària. Està format per partícules minerals, matèria orgànica, aigua, aire i organismes vius. És un medi extremadament complex que conforma la interfície entre l'aigua, l'aire i la terra. El sòl també és un recurs no renovable que duu a terme nombroses funcions vitals: producció, emmagatzemament i transformació d'aliments i d'altres substàncies de vital importància pels equilibris biogeoquímics globals de l'aigua, el carboni i el nitrogen.

El sòl és un medi molt heterogèni. L'Organització per a l'Agricultura i l'Alimentació de les Nacions Unides (FAO) classifica el sòl en 30 grups i 121 subgrups [5] (Figura 1-2). La variabilitat en les seves característiques físiques, químiques i biològiques a nivell global és enorme, fins i tot a escala sub-mètrica.

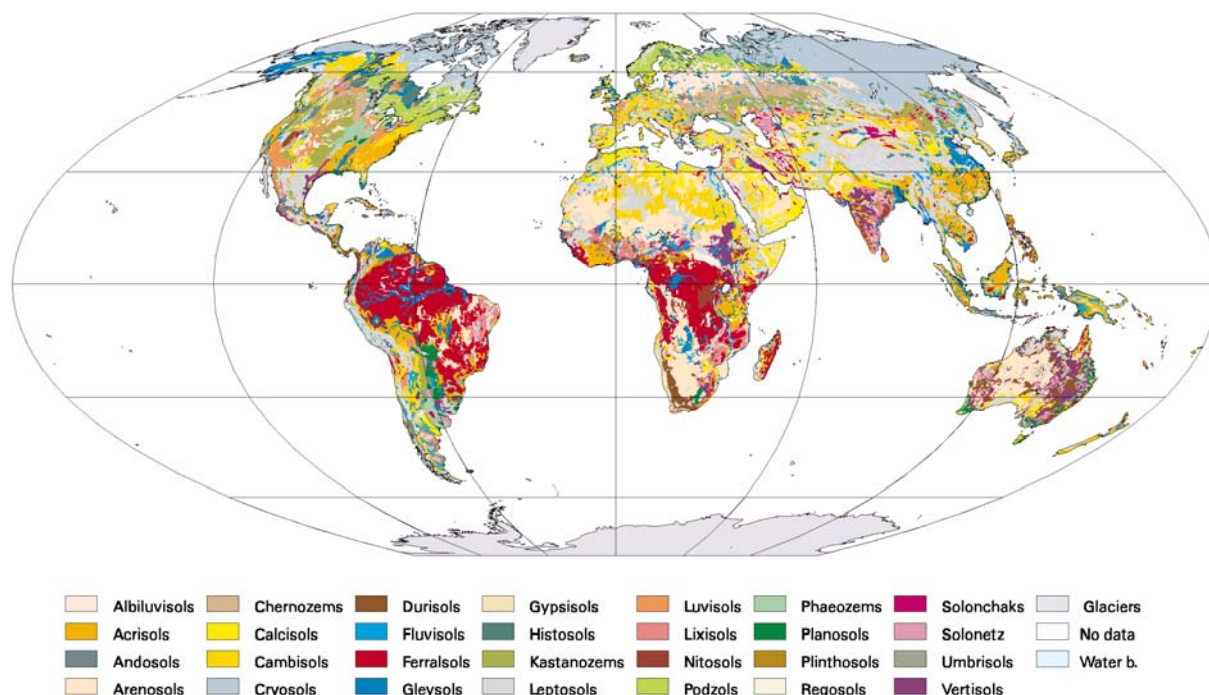


Figura 1-2. Distribució mundial dels principals grups dominants de sòls. Font: World Reference Base for Soil Resources (WRB).

La formació del sòl, o pedogènesi, és l'efecte combinat dels processos físics, químics, biològics i antropogènics al medi rocós original que deriven en la formació dels horitzons el sòl. La composició del sòl es deu, principalment, a aportacions provinents de la roca mare, és a dir, de la litologia que ha originat el sòl. No obstant això, el sòl també és receptor directe de les emissions i abocaments de les activitats d'origen antròpic.

Són precisament el gran nombre i diversitat d'aquests processos de formació, juntament amb els llargs períodes a través dels quals ténen lloc els canvis, els culpables de la gran diversitat en la composició i estructura dels sòls. Tot i això, aquests processos també aporten una estabilitat relativament elevada a aquest vector ambiental si el comparem amb l'aigua o l'atmosfera.

El sòl és un element ambiental essencial per la vida. Entre les seves funcions principals cal destacar:

- Emplaçament de la biodiversitat dels ecosistemes terrestres
- Emmagatzemament i transformació dels fluxes globals d'aigua i gasos
- Suport físic per a l'agricultura i la silvicultura
- Funcions culturals i econòmiques per a tot tipus d'activitats, incloent l'habitatge, el transport, l'extracció de matèries primeres minerals i la seva contribució al paisatge.

El fet que la societat actual desenvolupi la major part d'activitats en el sòl implica que aquest estigui sotmès a una gran pressió antropogènica. La incorrecta gestió del sòl impedeix que el realitzi correctament les seves funcions i serveis a la societat i ecosistemes. Això resulta en pèrdua de

fertilitat, carboni retingut, biodiversitat, capacitat de retenció d'aigua, trencament dels cicles de gasos i nutrients i reducció en la capacitat de degradació de contaminants. La degradació del sòl influeix directament en la qualitat de l'aigua i l'aire, la biodiversitat i el canvi climàtic però també té conseqüències directes sobre la salut i amenaça la producció i seguretat dels aliments.

La majoria de processos de degradació del sòl ténen lloc a totes les escales: local, regional i, fins i tot, continental. La desertificació i la contaminació, suposen les principals amenaces per al funcionament del sòl. Aproximadament el 12% de la superfície d'Europa esta subjecte a l'erosió, un 45% dels sòls europeus ténen un baix contingut en matèria orgànica i el nombre d'emplaçaments contaminats a la Unió Europea s'estima en 3.5 milions [6]. La base de dades de Cobertura Terrestre Corine mostra canvis significants en els usos del sòl a Europa. Entre el 1990 i el 2000, almenys el 2.8% de la superfície d'Europa va patir un canvi d'ús, incloent un creixement significatiu de les àrees urbanes [7].

Degut a les limitades dades existents, és difícil extrapolar les tendències actuals a un futur. Tot i això, les activitats que causen les amenaces sobre el sòl mostren una tendència creixent. El canvi climàtic, en forma d'increment en les temperatures i fenòmens meteorològics extrems, accelera les emissions de gasos d'efecte hivernacle emmagatzemats al sòl i accelera amenaces com l'erosió, la salinització i el decaïment en el contingut de matèria orgànica.

Un gran nombre d'evidències mostren que la majoria dels costos associats a la degradació del sòl no són causa dels usuaris immediats sinó de la societat en general i per intèrprets allunyats de la localització del problema. És, per tant, molt important la creació de normatives i regulacions per a la protecció del sòl, similars a les ja existents per a d'altres vectors ambientals com poden ser l'aigua o l'aire.

1.3 Composició del sòl

Tot i que la composició dels sòls és molt variada i canvia en funció dels factors ambientals, la fase sòlida inorgànica sol constituir-ne la part més important. Propietats de la fase inorgànica tals com el tamany, l'àrea superficial i la càrrega afecten de forma notable els equilibris i cinètiques dels processos que ténen lloc al sòl.

Aquests components inclouen minerals primaris i secundaris. Els minerals primaris són aquells que no han estat alterats químicament des de la seva deposició i cristallització. Es troben principalment en la fracció sorrenca del sòl (de 2 a 0.05 mm de diàmetre) i en els llims (de 0.05 a 0.002 mm de diàmetre), però també es poden trobar en la fracció més argilosa [8].

Entre els minerals primaris més comuns hi ha el quarz (SiO_2) i els feldespats. Aquests últims es poden dividir en dos grans grups, els feldespats alcalins amb composicions que varien de KAlSi_3O_8 fins a $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, i les plagioclases que varien de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ fins a $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Altres minerals primaris que es troben en els sòl en menor quantitats són els piroxens, miques, anfíboles i olivines. Els piroxens i les anfíboles són minerals ferromagnèsics amb estructures d'una i dues cadenes de tetraedres de silici enllaçats. Les olivines són neosilicats on el Mg^{2+} i el Fe^{2+} es troben coordinats octaèdricament amb àtoms d'O.

Els minerals secundaris són aquells que resulten de la meteorització dels minerals primaris, ja sigui per l'alteració de l'estructura o per reprecipitació de minerals prèviament dissolts. Tot i que la composició és molt variable, els minerals secundaris més comuns són aluminosilicats com la kaolinita o la montmorillonita, òxids com la gibbsita, la goetita i la birnesita, materials amorfs com la imogolita i l'al·lòfana, sulfurs i carbonats.

Els aluminosilicats argilosos són agrupacions de capes tetraèdriques i octaèdriques de composició molt variable (Figura 1-3). Els minerals argilosos secundaris juguen un paper fonamental en tots les reaccions que ténen lloc al sòl.

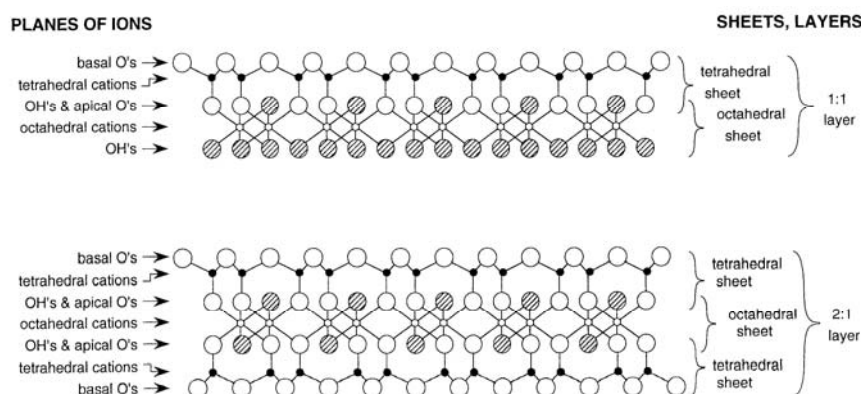


Figura 1-3. Nomenclatura i estructura dels filosilicats. Font: [9].

D'altra banda, els òxids d'alumini, manganès i ferro juguen un paper molt important en la química dels sòls. Tot i que no es troben en grans quantitats, tenen efectes significatius sobre processos com la sorció i l'equilibri redox ja que presenten àrees superficials molt elevades i una gran reactivitat. El terme òxids es refereix al hidròxids, oxi-hidròxids i òxids metàl·lics i engloba un grup de minerals omnipresents que es poden trobar en forma de cristalls, recobriments de fil·losilicats i substàncies húmiques i gels.

Finalment, els principals carbonats que es troben al sòl són la calcita (CaCO_3), magnesita (MgCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), i anquerita ($(\text{Ca,Fe,Mg})_2(\text{CO}_3)_2$), i entre els sulfats cal destacar el guix $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. [9].

De forma similar, la matèria orgànica del sòl juga un paper molt important en els processos químics que hi ténen lloc. Tot i això, amb l'excepció d'alguns casos concrets, no es coneix amb profunditat la seva estructura. La seva abundància varia entre el 0.5% en sòls minerals fins al 100 en sòls orgànics (histosòls) i està composta dels compostos orgànics excloent els teixits vegetals i animals, els productes de la seva descomposició parcial i la biomassa.

En general, la quantitat de matèria orgànica d'un sòl depèn del temps, el clima, la vegetació, el material mare i la topografia. Els seus efectes en les propietats del sòl van des d'afavorir la retenció d'aigua, facilitar-ne l'escalfament, intercanvi de gasos, estabilitzar l'estructura, incrementar la permeabilitat, afavorir la disponibilitat de nutrients, tamponar el pH, retenció de pesticides, etc.

El components de la matèria orgànica es poden dividir entre substàncies húmiques i substàncies no húmiques. Les últimes són fàcilment degradades pels microorganismes del sòl i només hi perduren un curt període de temps. Són els carbohidrats, proteïnes, pèptids, aminoàcids, greixos, ceres i àcids de baix pes mol·lecular. El sòl, i en concret la seva part orgànica, juga un paper important en el cicle del carboni. És important destacar que el total del carboni emmagatzemat en el sòl, és 3.2 cops superior al present a l'atmosfera i 4.4 al biològic.

Les substàncies húmiques es defineixen com les substàncies orgàniques naturals, d'origen biològic, heterogènies, d'alt pes mol·lecular i refractants [10]. Són amorfes, parcialment aromàtiques i no presenten característiques físiques i químiques associades amb compostos orgànics concrets. Es divideixen, segons la seva solubilitat en àcids o bases, en àcid húmic (soluble en aigua), àcid fúlvic (soluble en dissolucions bàsiques) i humina (insoluble en aigua) [11].

La càrrega superficial de les substàncies húmiques és més gran que la de les argiles. És per això que el rol que juga en la retenció d'ions és important. Els seu punt de càrrega zero (PZC) cau al voltant de pH 3 i en condicions naturals la seva superfície sol estar carregada negativament. Deixant de banda que té una gran influència sobre la capacitat de bescanvi catiònic, la matèria orgànica d'un sòl influeix significativament amb en la capacitat de tamponament d'aquest. La matèria orgànica del sòl també juga un paper molt important en la mobilitat de contaminants en sòls i aigües ja que hi pot tenir lloc un gran nombre de reaccions, tant amb elements traça com amb compostos orgànics.

Aquesta enorme diversitat en la composició del sòl implica que els mecanismes químics que regulen la mobilitat de contaminants siguin nombrosos i complexes. Cada espècie present a la fase aquosa pot reaccionar de forma diferent amb cadascuna de les fases inorgàniques i orgàniques del sòl. Al mateix temps, les fases sòlides del sòl presenten una gran variabilitat en l'estructura i reactivitat i,

sovint, es presenten de forma combinada. Tot i això, el coneixement del comportament dels contaminants en el sòl és de vital importància per a la correcta gestió d'aquest compartiment ambiental.

1.4 La contaminació del sòl

Alguns autors defineixen de forma genèrica la contaminació com “la presència de substàncies perjudicials en el medi” [12]. En general se sol distingir entre contaminació difosa i contaminació puntual. La contaminació puntual es relaciona amb extensions relativament petites de terreny, en ocasions fortament contaminades, on, freqüentment, els contaminants mostren un patró de distribució espacial bastant heterogèni. La contaminació difosa, per contra, ocupa àrees més extenses i habitualment s'associa a concentracions més baixes de contaminants, que solen estar distribuïts de forma relativament homogènia. Les fonts de contaminació solen ser múltiples i inclouen activitats naturals i antropogèniques tals com les activitats agrícoles, industrials, urbanes, constructives i extractives.

Sovint, la contaminació del sòl s'associa a la contaminació de les aigües, un vector ambiental molt més sensible. El sòl és actor molt important en el cicle de l'aigua ja que és el receptor de les precipitacions continentals i està en permanent equilibri amb les aigües subterrànies. També és receptor d'un gran nombre de contaminants que poden afectar les aigües subterrànies. Entre aquests cal destacar nutrients, metalls pesants, compostos orgànics, àcids inorgànics i radionúclids. Les fonts d'aquests contaminants inclouen fertilitzants, pesticides, deposició àcida i residus agrícoles, urbans, industrials i radioactius.

Els nutrients vegetals, per exemple, són essencials per al creixement de les plantes, però en concentracions excessives poden causar eutrofització de les aigües, degradant-ne la qualitat i promovent el creixement d'espècies problemàtiques. En concentracions elevades, també poden suposar un risc per a la salut humana. Les principals fonts de nutrients en el medi són els fertilitzants orgànics, els fems animals, l'aplicació de biosòlids, els sistemes sèptics i els residus municipals. La utilització de fertilitzants de nitrogen, per exemple, ha augmentat als EE.UU 6 cops respectivament, entre el 1960 i el 2007 (Figura 1-4).

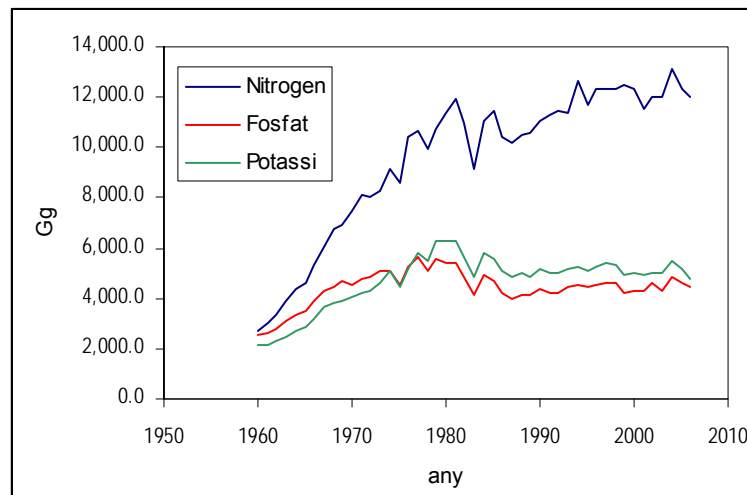


Figura 1-4. Evolució de la utilització de Fertilitzants als EE.UU. 1960-2006. Font: Economic Research Service. US Department of Agriculture .

D'altra banda, les substàncies pesticides, emprades tradicionalment per al control de plagues, han anat ampliant el seu rang d'aplicació des de la seva aparició al segle XIX. Tot i que els beneficis que han aportat, incrementant la producció dels conreus a costos raonables, són inqüestionables, a mesura que el seu ús ha anat augmentant, la preocupació social per la seva presència en aigües i sòls i els efectes sobre la salut també ho ha fet. Episodis com el del DDT han posat en evidència els riscos associats a la utilització d'aquest tipus de substàncies que acaben presents en espècies no objectiu, aire, aigua, sòl i aliments.

Alguns pesticides són resistents als processos de degradació natural, romanent al medi natural durant anys. Indrets remots del planeta, lluny de qualsevol font de contaminació, presenten concentracions elevades de substàncies pesticides, posant de manifest la manca de coneixement del comportament en el medi d'aquests compostos [13].

En el sòl, els pesticides en disminueixen la biodiversitat i la seva qualitat. La disminució de matèria orgànica afecta la capacitat de retenció d'aigua del sòl que, al mateix temps, acaba afectant a la productivitat a llarg termini. La matèria orgànica juga també un paper important en la migració de contaminants de manera que, una disminució en el contingut d'aquesta també incrementa la quantitat de pesticides que abandonarà la zona d'aplicació.

Els efectes de la pluja àcida en plantes, aigua i sòls també ha estat objecte de preocupació. La pluja àcida apareix com a conseqüència de la crema de combustibles fòssils que genera diòxid de sofre (SO_2) i òxids de nitrogen (NO_x). Aquests compostos es combinen amb l'aigua i d'altres materials a l'atmosfera i produeixen àcids nítric i sulfúric, que retornen al sòl en forma de precipitació. Les conseqüències d'aquesta precipitació àcida són nombroses i inclouen l'eutrofització de les costes, la mobilització de metalls pesants, la reducció de la visibilitat, el canvi climàtic i la formació d'ozó [9].

Finalment, els elements traça poden presentar-se al sòl de forma natural com a resultat dels diferents processos de descomposició de la roca mare. No obstant això, les activitats de caràcter antròpic solen ser una font important d'elements traça al sòl, modificant les concentracions naturals d'aquests i podent alterar el cycle vital dels organismes vius (Figura 1-5). És per això que es fa necessària, de la mateixa manera que en el cas de l'atmosfera i la hidrosfera, la protecció i conservació del sòl.

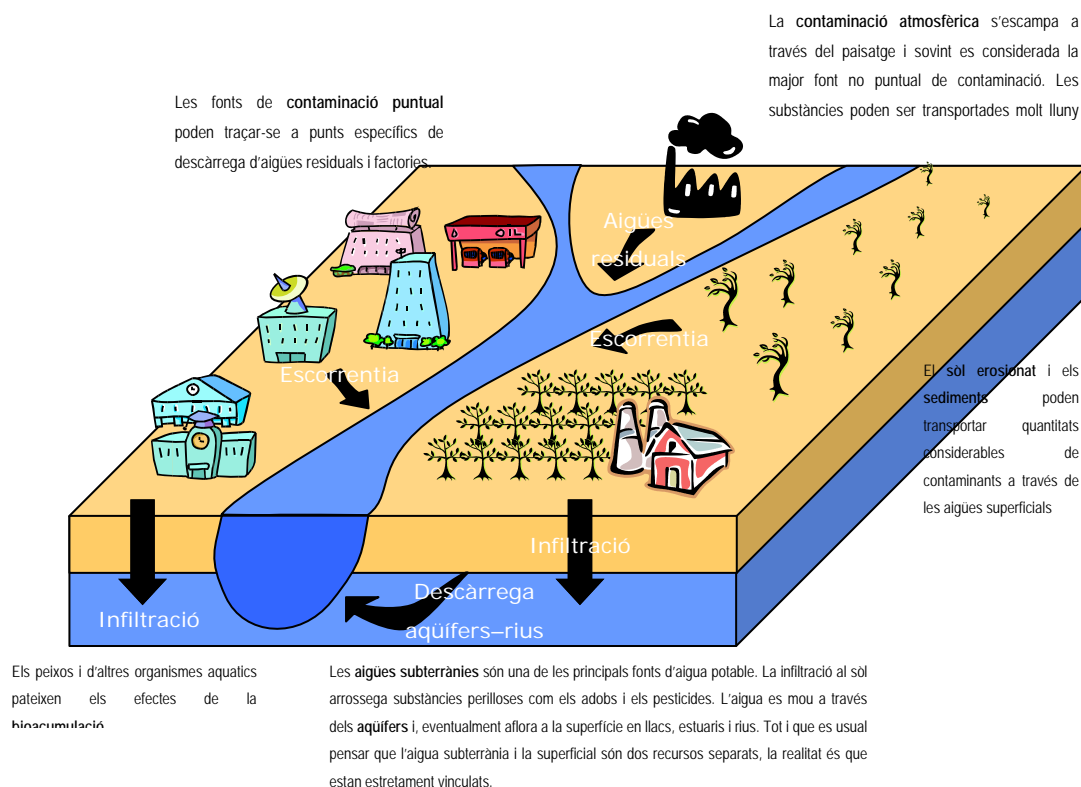


Figura 1-5. Interaccions entre la superfície i l'aigua subterrània, contribucions atmosfèriques, activitats humanes, característiques del paisatge i impactes dels contaminants en els recursos hídrics. Adaptat de [14].

1.5 Els criteris de qualitat del sòl. Metodologies d'anàlisi de risc.

Moltes agències mediambientals d'arreu del món han estat desenvolupant marcs legislatius per a la correcta gestió i protecció del sòl. Els criteris de qualitat del sòl (CQS) engloben tot un seguit de definicions tals com per exemple, valors crítics, valors d'acció, valors de precaució o criteris de protecció del sòl, destinats a la identificació dels sòls contaminats i a la presa de decisions en la seva gestió. Sovint, aquests valors es defineixen mitjançant metodologies d'anàlisi de risc derivades d'estudis toxicològics. Aquestes metodologies calculen les concentracions límit de diferents compostos i elements traça en els sòls per a la protecció dels ecosistemes i la salut de les persones.

Taula 1-1 - Exemples de criteris de qualitat del sòl establerts a diferents països i regions [15]

País	Nivells de protecció				Criteri d'acceptabilitat del risc		
	SH	EC	AS	ALT	Tipus 1	Tipus 2	Tipus 3
<i>Catalunya</i>	X	inclosos en SH	inclosos en SH		CPQS		
<i>Madrid</i>	X				NGRS		
<i>País Basc</i>	X	X			VIE-B		VIE-C
<i>Països Baixos</i>	X	X	X	sediments	TV	IL	IV
<i>Itàlia</i>	X	inclosos en AS	X				LCA
<i>Alemanya</i>	X	X	X		TV		AV
<i>Dinamarca</i>	X	X	X		SQC/ESQC		COC
<i>Finlàndia</i>	X	X	X		TV		IV
<i>Suècia</i>	X	X	X	sediments, aigües superficials	GV		
<i>Regne Unit</i>	X	X	guia		SGV		
<i>Quebec</i>	X	X	X		Niveau B, C		
<i>Canadà</i>	X	X	X			SQG	
<i>Austràlia</i>	X	X	X			IL	
<i>Estats Units</i>	X	X	X		SSL / PRG / RBC		

SH=Salut Humana
EC= Ecosistemes
AS=Aigües Subterànies
ALT=Altres

Tipus 1. Nivell per sota del qual el risc és acceptable, sense certesa de risc en nivells superiors

Tipus 2. Nivell per sota del qual el risc és acceptable, amb elevada certesa de risc en nivells superiors

Tipus 3. Nivell sobre el qual hi ha total certesa de risc per l'ús especificat. Requereix accions correctores

El càlcul dels diferents valors llindar va lligat a metodologies d'anàlisi de risc que ténen en compte les característiques toxicològiques i l'exposició de la població d'estudi a cada compost o element. D'aquesta manera, els estudis d'anàlisi del risc, quantifiquen, a partir d'una base científica, les conseqüències negatives sobre la població objectiu mitjançant un procés de tres etapes: anàlisi dels efectes, anàlisi de l'exposició i caracterització del risc.

En el sentit clàssic, el risc es defineix com la probabilitat de patir un dany. Si el resultat advers és mesurable, el risc es pot quantificar multiplicant la severitat del dany per la probabilitat de que aquest tingui lloc. Per calcular els criteris de qualitat del sòl per a elements traça, en primer lloc s'identifica, a partir de la literatura disponible, els efectes negatius de cada element sobre la salut humana. Els paràmetres toxicològics, que fonamentalment s'extrapolen a l'ésser humà a partir d'experiments amb animals, classifiquen els efectes de les substàncies en dos grups en funció dels seus efectes sobre la salut: sistèmics i cancerígens. En el cas dels efectes sistèmics, la relació dosi-resposta associada a aquest tipus de substàncies es caracteritza per un llindar per sota del qual no s'observen efectes adversos i que defineix una dosi de referència. En el cas de les substàncies cancerígenes, el risc es proporcional als anomenats factor de potència i no existeixen valors llindar, el risc sempre és superior a zero si s'entra en contacte amb la substància tòxica.

En la segona etapa, es defineix un model conceptual representatiu de l'exposició a la qual està sotmesa la població del territori. En aquest apartat es defineix el receptor, la magnitud, freqüència, duració i les diferents rutes d'exposició. Per descriure el pas de l'element des de la font de

contaminació fins al receptor, es defineixen uns factors de transferència i exposició que deriven en una dosi d'exposició.

Finalment es quantifica el risc en funció de la toxicitat de l'element. En el cas d'efectes sistèmics es calcula la concentració en el sòl que deriva en una dosi igual a la dosi per sota de la qual no s'observen efectes adversos. En el cas de risc cancerígen, es calcula la concentració al sòl que implica un risc predefinit. La integració dels valors obtinguts per a cada via d'exposició permet obtenir els valors màxims admissibles en sòl per a cada element traça. Finalment, l'aplicació de refinaments que ténen en compte factors com els escenaris més sensibles, els valors de fons, la legislació aplicable, etc., deriva en els valors lliandar que defineixen els criteris de qualitat del sòl.

No obstant això, aquesta metodologia d'anàlisi requereix un coneixement exhaustiu de la toxicitat de les substàncies i la seva mobilitat entre els diferents compartiments ambientals. Deixant de banda, que la forma o espècie en què es presenta un element traça en el medi pot fer variar notablement l'impacte d'aquest sobre les persones o els ecosistemes, el desconeixement dels diferents processos que controlen el destí dels contaminants a la biosfera comporta la utilització de models simplificats d'equilibri i transport de contaminants.

A l'estat espanyol, l'aparició del Real Decret 9/2005 constitueix un punt d'inflexió a nivell estatal en regulació de la presència de contaminants en el sòl [16]. El document defineix el marc legal per a l'establiment de CQS (anomenats nivells genèrics de referència) per a elements traça específics per a cada Comunitat Autònoma. En aquest sentit, la comunitat autònoma de Madrid [17] i el País Basc [18] han estat pioners a l'hora d'implementar polítiques de conservació del sòl a partir d'estudis sobre la distribució geoespacial de contaminants i fa anys que disposen de criteris de qualitat del sòl.

D'altra banda, Catalunya disposa d'uns criteris provisionals de la qualitat del sòl (CPQS) desenvolupats a partir d'un estudi sobre valors de fons d'elements traça en zones industrials [19]. Tot i que durant anys han esdevingut l'únic marc de referència tècnic, l'aparició del Real Decret 9/2005 implica l'actualització d'aquests valors per incloure'ls dins del marc legal que defineix.

1.6 Els elements traça

Un element traça és un element present, en materials naturals, en una concentració inferior al 0.1% [9]. La definició d'element traça és genèrica i inclou diversos grups de substàncies tals com els metalls pesants, els metal·loides, micronutrients, etc.

Els usos als quals la societat actual destina els elements traça són molt diversos i van des de la indústria dels pesticides fins a la fabricació de plàstics, passant per la producció d'aliatges, pintures, pesticides, components electrònics, recobriments, etc. Aquest fet, juntament amb lla ubiqüitat dels

elements traça a la natura, afavoreix que les fonts d'emissió també estiguin àmpliament diversificades: la crema dels combustibles fòssils, la producció de metalls, la producció d'acer, els fertilitzants, etc.

Tot i que els metalls han esdevingut un grup de contaminants important, ha estat durant les últimes dècades que s'han reconegut com a toxines potencialment perilloses. Va ser durant els anys 60 que van aparèixer les malalties de Minamata (enverinament per metil mercuri) i itai-itai (enverinament per cadmi), els primers casos de malalties causades per metalls pesants [20].

Posteriorment, s'han anat descobrint nombroses fonts d'elements traça que poden afectar negativament el medi natural i la salut humana. Per exemple, molt alarmant és la gran extensió que cobreix la contaminació per arsènic al sud d'Àsia, on s'estima que més de 20 milions d'habitants de Bangladesh beuen aigua contaminada. En aquest cas, l'arsènic, d'origen natural, apareix a partir la dissolució reductora de oxi-hidròxids de Fe rics en arsènic i passa a les aigües subterrànies, on hi ha milers de pous excavats per subministrar aigua a la població [21].

O bé l'accident d'Aznalcóllar, on el trencament d'una bassa de retenció de llots de concentrats resultants de l'explotació minera, van alliberar al medi natural diversos hm³ de llots amb un alt contingut de zinc, plom, arsènic, coure, antimoni, cobalt, tal-li, bismut, cadmi, plata, mercuri i seleni (Taula 1-2) [22].

Taula 1-2. Concentració d'elements traça en el vessament d'Aznalcóllar

Element	Concentració (mg·kg ⁻¹)
Zn	8000
Pb	8000
As	5000
Cu	2000
Sb	500
Co	6.2
Tl	5
Bi	5
Cd	2.5
Ag	2.5
Hg	1.5
Se	1

Els elements traça van viatjar a través del Guadiamar fins al riu Guadalquivir que els va transportar fins al Parc Nacional de Doñana on el seu impacte en el medi perdurà durant dècades [23,24].

S'han fet grans avenços en el coneixement de la biogeoquímica ambiental, els efectes biològics i els riscos associats amb elements traça en les dues últimes dècades. La comunitat científica ha aportat molta informació sobre aspectes com les fonts, les concentracions en compartiments ambientals i biota, l'especiació, la bioacumulació, l'exposició i els riscos, la toxicologia, l'ecotoxicologia o el transport i destí dels elements traça.

Tot i això, encara hi ha molts buits de coneixement per omplir. El comportament a nivell mol·lecular o a les interfícies entre compartiments ambientals, o bé els processos que en regulen l'atenuació natural, són exemples d'aspectes sobre els quals encara no existeix una bona comprensió.

La creixent demanda i producció de metalls als països desenvolupats i en vies de desenvolupament, dóna una idea de la probabilitat de contaminació. Un element traça pot entrar en contacte amb zones vulnerables del medi natural des del moment de la seva extracció fins que s'exhaureix el seu ús i esdevé un residu.

Mentre que les fonts dominants d'origen natural es redueixen a les roques i els minerals, les fonts d'origen antropogènic d'elements traça en el medi natural són molt diverses. L'agricultura (fertilitzants, pesticides, adobs, etc.), la indústria metal·lúrgica (mineria, foneria, acabats, etc.), la producció d'energia (p.e. gasolines, fabricació de bateries, centrals elèctriques), la indústria microelectrònica, etc. Els contaminants poden ser alliberats, en funció de la indústria, en forma gasosa, partícúlada, aquosa o sòlida.

Nriagu i Pacyna, en un article que ha esdevingut referència en l'estudi dels elements traça en sistemes naturals [25], van estimar els factors d'emissió d'elements traça de diferents indústries a l'atmosfera (Taula 1-2).

Taula 1-3. Factors d'emissió d'elements traça a l'atmosfera per a activitats antropogèniques [25].

Font	Unitats	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni
<i>Combustió carbó</i>								
<i>producció elèctrica</i>	$\mu\text{g}\cdot\text{MJ}^{-1}$	15-100	5-25	80-500	60-200	10-35	15-150	90-600
<i>domèstica i industrial</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$	0.2-2.10	0.1-0.5	1.7-12	1.4-5	0.8-3	0.4-2.5	2-15
<i>Combustió petroli</i>								
<i>producció elèctrica</i>	$\mu\text{g}\cdot\text{MJ}^{-1}$	1-5	4-30	15-100	600-400		10-70	60-2500
<i>domèstica i industrial</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$	0.02-0.2	0.05-0.2	1-5	0.5-30		0.3-1.5	20-80
<i>Producció pirometal·lúrgica</i>								
<i>mineria</i>		5-10	0.1-0.5		20-100			100
<i>Pb</i>		200-400	10-50		60-80	2-40		85
<i>Cu-Ni</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ metall	1000-1500	200-400		1700-3600			900
<i>Zn-Cd</i>		50-150	200-1000		50-150	8-45		
<i>Producció metàl·lica secundària</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ residu	0.5-3.5	2.5-4		5-150			
<i>Producció d'acer i ferro</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ acer	0.5-3.5	0.04-0.4	4-40	0.2-0.4			0.05-10
<i>Incineració</i>				0.7-7				
<i>Residus municipals</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ residu	1.1-2.8	0.4-10	50-150	7-14	1-15		0.7-3
<i>Fangs residuals</i>		5-10	1-12		10-60	5-20		10-50
<i>Fertilitzants de fosfat</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ fertilitzant		0.5-2		1-5			1-5
<i>Producció Ciment</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ ciment	0.2-1	0.01-0.6	1-2				0.1-1
<i>Combustió fusta</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ fusta	0.1-0.5	0.1-0.3		1-2	0.1-0.5		1-3
Font	Unitats	Pb	Sb	Se	Sn	Tl	V	Zn
<i>Combustió carbó</i>								
<i>producció elèctrica</i>	$\mu\text{g}\cdot\text{MJ}^{-1}$	50-300	10-50	7-50	10-50	10-40	20-300	70-500
<i>domèstica i industrial</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$	1-10	0.1-1.5	0.8-2	0.1-1	0.5-1	1-10	1.5-12
<i>Combustió petroli</i>								
<i>producció elèctrica</i>	$\mu\text{g}\cdot\text{MJ}^{-1}$	40-300		6-50	60-400		1200-9000	30-220
<i>domèstica i industrial</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$	2-6		0.3-1.5	0.8-10		60-200	1-7
<i>Producció pirometal·lúrgica</i>								
<i>mineria</i>		500-1000	1-10	1-2.5				50-100
<i>Pb</i>		3000-8000	50-100	10-50				50-120
<i>Cu-Ni</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ metall	1300-2600	50-200	50-150	50-200		5-10	500-1000
<i>Zn-Cd</i>		1200-2500	10-20	20-50				100000-180000
<i>Producció metàl·lica secundària</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ residu	50-800	1-5	1.5				300-1600
<i>Producció d'acer i ferro</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ acer	1.5-20	0.005-0.1	0.001-0.003			0.1-2	
<i>Incineració</i>								
<i>Residus municipals</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ residu	10-20	3-6	0.2-0.5	1-10			20-60
<i>Fangs residuals</i>		80-100	5-20	1-10	5-20		3-20	50-150
<i>Fertilitzants de fosfat</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ fertilitzant	0.4-2		0.003-0.009		3-6		10-50
<i>Producció Ciment</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ ciment	0.02-16						2-20
<i>Combustió fusta</i>	$\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ fusta	2-5						2-20

Com es pot observar, les principals fonts d'elements traça d'origen antropogènic són la utilització de combustibles fòssils i la indústria metal·lúrgica.

Generalment, l'impacte de les emissions sol confinar-se a zones relativament properes a la font de contaminació. Per exemple, estudis a la península de Kola (Rússia), on tradicionalment ha existit una forta indústria de processat de Cu i Ni, demostren que la deposició de metalls pesants procedents de foneries es limita a 100-200 km al voltant de la font d'emissió [26,27]. Tot i això, especialment en el cas dels metal·loides volàtils com el Se, Hg, As i Sb, els contaminants poden ser transportats en formes gasoses o en les partícules fins a zones molt allunyades de la font de contaminació [28].

El fet que l'ús dels elements traça estigui molt extès i la gran majoria de les indústries els utilitzin en alguna part dels processos productius (Taula 1-4), juntament amb la presència d'aquestes substàncies de forma natural en el medi, dona lloc a complexes fluxes ambientals.

Taula 1-4. Fonts, usos, producció i espècies majoritàries d'elements traça a la natura. Fonts: [20,29]

Element	Font natural	Úsos	Producció (1995) (t·any ⁻¹)	Espècies majoritàries a la natura
As	Arsenits i arsenats metàl·lics, menes sulfúriques (arsenopirita), arsenita (HAsO ₂), gasos volcànics i fonts geotermals	Aliatges, conservants fusta, munició, semiconductors, bateries, pintures, tèxtil, tints.	30,453	Òxids (oxoanions), organo-metàl·lics, àcid metilarsinic.
Be	Beril (Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₆), fenacita (Be ₂ SiO ₄)	Electrònica, automoció, telecomunicacions, lasers, microones, radars, aliatges, aeronàutica, indústria nuclear.	327	Aliatges de Be, Be metàl·lic, Be(OH) ₂
Cd	Menes de zinc, coure, carbonats i sulfurs.	Electrodeposició, bateries, pigments, plàstics, aliatges, electrodomèstics	18,621	Cd ²⁺ , hal·lurs, òxids i cianurs.
Co	Menes de níquel i coure, smaltita ((Co,Ni)As _{2-2.5}), cobaltita ((Co,Fe)AsS)	Aliatges, indústria aeroespacial, acers inoxidable, electrodeposició, imans, catalitzadors, pintures, plàstics	18,000	Co ²⁺ , carbonats, òxids, hidròxids i sulfurs.
Cr	Cromita (FeCr ₂ O ₄), òxid de crom (Cr ₂ O ₃)	Acers, al·leacions, recobriments, pigments, catalitzadors, refineries, foneríes.	3,770,000	Cr metàl·lic, òxids, complexos amb lligands orgànics i inorgànics
Cu	Metàl·lic, sulfur de coure (CuS ₂), calcopirita (CuFeS ₂), bornita (Cu ₅ FeS ₄)	Indústria elèctrica, canonades, pigments, aliatges, monedes, pesticides	9,988,000	Cu metàl·lic, òxids, complexos húmics, aliatges, Cu ²⁺
Hg	Metàl·lic, cinabri (HgS)	Producció de sosa i clor, processat d'or, bateries, odontologia, termometres, baròmetres, detonadors, làmpares	2,900	Complexos orgànics, hal·lurs i òxids, H ₂ ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Hg ⁰
Mo	Molibdenita (MoS ₂), vulfenita (PbMoO ₄)	Aliatges, catalitzadors, agents anti-corrosió, retardants, lubricants, pigments, fertilitzants	119,000	Òxids, sulfurs.
Ni	Minerals ferromagnèsics, niquelina (NiAs), pentlandita ((Fe,Ni) ₉ S ₈)	Aliatges, electrodeposició, bateries, pigments, catalitzadors i cintes magnètiques	1,013,000	Ni metàl·lic, Ni ²⁺ , amines i aliatges
Pb	Galena (PbS)	Bateries, additiu carburants, pigments, plàstics, munició, aliatges, canonades.	2,629,000	Pb metàl·lic, òxids, carbonats, complexos aniònics.
Sb	Stibnita (Sb ₂ S ₃), valentinita (Sb ₂ O ₃), cervantita (Sb ₂ O ₄)	Aliatges, bateries, pintures, ceràmiques, semi-conductors, munició, retardants, medicines, pesticida	119,000	Sb ³⁺ i Sb ⁵⁺ , òxids i hal·lurs
Sn	Cassiterita (SnO ₂), estanita (Cu ₂ FeSnS ₄)	Acers, aliatges, plagicides, odontologia, estabilitzant, pintures	189,000	Sn ²⁺ , òxids, compostos orgànics
Se	Lliure (Se ⁰), ferroselita (FeSe ₂), claustalita (PbSe)	Vidres, galvanitzats, semi-conductors, agricultura, pigments, vulcanitzats.	2,310	Òxids (oxoanions), complexos orgànics
Tl	Menes de Cu i Pb	Aliatges, termòmetres, electrònica, vidres	30	Hal·lurs, complexos amb CN ⁻
V	Patronita (VS ₄), vanadinita (Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl), carnotita (K ₂ (UO ₂) ₂ (VO ₄) ₂ ·3H ₂ O).	Producció d'acer, aliatges catalitzador.	32,300	òxids (VO ₃ ⁻ , VO ²⁺), hidròxids.
Zn	Esfalerita (ZnS), esmitsonita (ZnSO ₄)	Galvanitzats, aleacions, pigments, compostos químics, pintures, vidres, plàstics, pesticides, lubricants.	6,791,000	Zn metàl·lic, Zn ²⁺ , òxids i carbonats, aliatges.

Els contaminants de naturalesa orgànica presents en el sòl ténen el seu origen en accions antròpiques. En el cas dels elements traça, el seu origen geogènic no permet sempre afirmar que la seva presència en sòls vagi associada a processos de contaminació ja que són substàncies presents en el medi de forma natural. D'altra banda, les característiques geològiques i hidrològiques de cada regió, la gran varietat de formes d'especiació i el diferent grau de biodisponibilitat de cadascuna, juntament amb la presència natural dels elements traça en el sòl degut als diferents processos erosius i l'enorme variabilitat de les característiques d'aquest compartiment ambiental, en fan necessària una definició dels criteris de qualitat específica per cada regió.

És per això que l'establiment de criteris de qualitat del sòl per elements traça és precedit per la definició de valors de fons o *background* de la regió, o valors de concentració natural. Tot i que hi ha

controvèrsia a l'hora de definir els valors de fons, una de les definicions més acceptades és "l'abundància natural d'un element en un material en particular referida a una àrea o conjunt de dades en particular" [30].

L'establiment d'aquests valors de fons implica, necessàriament, una quantificació de la concentració dels diferents elements traça en sòls no alterats. Tot i que, observant la Taula 1-4, és fa evident la impossibilitat d'excloure les fonts difoses de contaminació, sí que és possible determinar la concentració d'elements traça en indrets poc alterats de la zona d'estudi.

1.7 La mobilitat de contaminants en el sòl

A l'hora d'establir els CQS, és imprescindible conèixer els processos que governen el transport de contaminants en el medi. Tal i com es menciona anteriorment, l'estreta relació entre el sòl i les aigües subterrànies implica que la major part del risc associat a la presència de contaminants en el sòl prové de la possible mobilitat del contaminant cap a compartiments ambientals més sensibles i als quals l'ésser humà està molt més exposat, com per exemple les aigües subterrànies. Una prova d'això són les restriccions que imposen les diferents normatives respecte el contingut d'elements traça d'aigües destinades al consum Taula 1-5.

Taula 1-5. Valors màxims admissibles en aigua destinada a potabilització de diferents organismes i agències. Valors en $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

	EPA [31]	EU [32]	OMS [33]	ESPANYA [34]
As	10	10	10	50
Be	4	-	-	
Cd	5	5	3	5
Co				
Cr	100	50	50	50
Cu	1,300	2,000	2,000	50
Hg	2	1	1	1
Mo		-	70	
Ni		20	20	
Pb	15	10	10	50
Sb		5	5	
Sn		-	-	
Se	50	10	10	10
Tl	2			
V				
Zn		3,000		3,000

És per això que, a l'hora de calcular el risc associat a la presència de contaminants al sòl, cal entendre i quantificar els mecanismes que regulen la interacció d'aquest contaminant amb el sistema sòl-aigua per predir-ne la mobilitat i concentració a cada compartiment ambiental. Un clar exemple d'això és l'As. La gran dispersió que presenta aquest element traça en el medi i l'aparició de problemes associats a la seva presència en aigües destinades al consum humà, ha creat la necessitat d'entendre els fenòmens que en regulen la transferència i mobilitat entre els diferents compartiments ambientals, especialment les aigües subterrànies (Figura 1-6).

La gran complexitat que presenta el sòl implica que la modelització del transport de contaminants en el sòl constitueix un camp de coneixement amb entitat pròpia. L'estudi dels processos que ténen lloc al sòl, tan a nivell macrosòpic com mol·lecular, ha estat el principal objectiu de l'anomenada química ambiental del sòl. El caràcter multidisciplinar d'aquesta branca de les ciències ambientals, l'han portat a estudiar els mecanismes d'interacció amb metalls, oxoanions, radionúclids, pesticides i d'altres compostos, l'efecte dels col·loides mòbils sobre el transport de contaminants, els efectes de la pluja àcida en els processos del sòl, els fenòmens d'oxidació-reducció que involucren contaminants orgànics i inorgànics, etc.



Figura 1-6. Distribució de zones problemàtiques amb altes concentracions d'As en aigües subterrànies derivades de fonts geotermals i activitats mineres [35].

Hi ha un gran nombre de complexes reaccions químiques que poden tenir lloc al sòl. Aquestes reaccions interactuen entre elles a través de la solució del sòl. La solució del sòl es defineix com la fase líquida aquosa del sòl i el seus soluts i esta formada per una gran varietat d'espècies dels diferents ions presents. La Figura 1-7 representa esquemàticament les diferents reaccions d'equilibri que ténen lloc al sistema sòl-aigua.

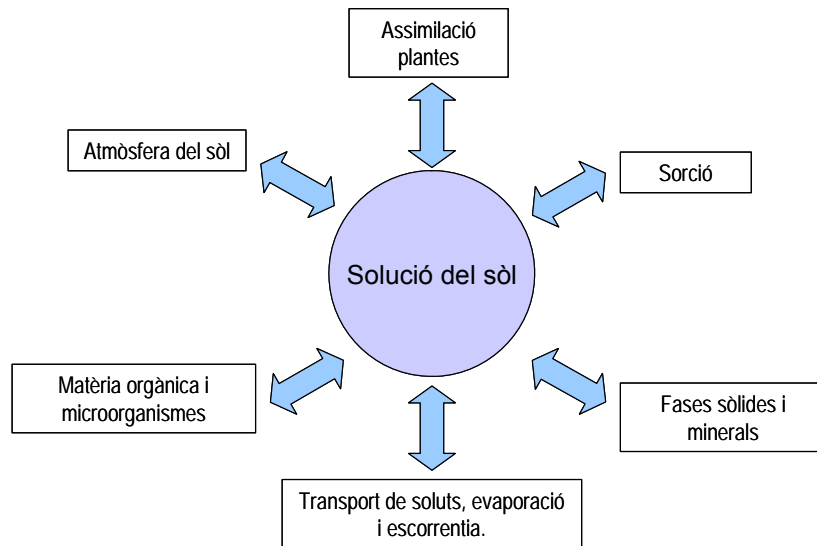


Figura 1-7. Equilibris del sistema sòl-aigua [9].

D'entre aquestes, la sorció és un dels principals responsable de regular la mobilitat dels contaminants. La retenció d'espècies dissoltes a les fases sòlides pot retardar o minimitzar l'impacte d'un contaminant a les aigües subterrànies.

1.8 Els fenòmens de sorció

La sorció es defineix com l'acumulació d'una substància o material a la interfície entre la superfície sòlida i la solució que l'envolta. Es defineix com a adsorbat el material que s'acumula en una interfície, adsorbent la superfície sòlida on s'acumula l'adsorbat, i adsorptiu la mol·lècula o ió en solució que té la capacitat de ser adsorbit [9].

La sorció, determina la quantitat de nutrients, metalls, pesticides i d'altres compostos orgànics retinguts a les superfícies dels sòls i, per tant, és un dels processos responsables de regular el transport de nutrients i contaminants en els sòls. L'adsorció es defineix com l'acumulació d'una substància o material a l'interfície entre la superfície d'un sòlid i la solució. L'adsorció de soluts inclou tan forces físiques (van der Waals i complexes electrostàtics d'esfera externa) com forces químiques resultants de l'interacció a distàncies curtes tals com els mecanismes d'intercanvi de lligands, enllaços covalents i enllaços per pont d'hidrogen.

La literatura presenta nombrosos models empírics i mecànístics que ténen com a principal objectiu la descripció i predicció de les diferents reaccions de sorció que ténen lloc al sòl. Entre aquests, cal destacar els models de la isoterma de Freundlich i Langmuir. Ambdós són models genèrics derivats de l'estudi de l'adsorció de gasos, que no proposen cap descripció física del mecanisme implicat en la

reacció, però que han estat àmpliament utilitzats en la literatura per descriure la mobilitat d'elements traça en sòls degut a la seva senzillesa [p.e. 36,37].

Més descriptius són els models de complexació superficial. Quan la interacció d'un grup funcional superficial amb una ió o mol·lècula present a la solució esdevé una entitat mol·lecular estable, aquest s'anomena complexe superficial. Hi ha un gran nombre de models utilitzats per descriure els fenòmens d'adsorció que poden tenir lloc en el sistema sòl-solució i la literatura referida a aquests models és nombrosa [8,38-41].

Aquests models consideren la càrrega superficial desenvolupada a la superfície del sòlid i descriuen la distribució d'aquesta en la interfície solució-sòlid. El treball elèctric realitzat al moure ions al llarg de la zona d'influència de la càrrega adjacent a la interfície, afectarà l'activitat de les espècies prop de la superfície carregada, fet que ha de ser corregit a l'hora de calcular l'activitat de les diferents espècies en dissolució.

Per superfícies inorgàniques, es considera que els grups de la superfície dels minerals són els principals responsables de la complexació dels ions presents en dissolució. Cal destacar els models de la capa difosa (DLM) [42], capacítància constant (CCM) [43], triple capa (TLM) [44], càrrega i potencial variable (VSC-VSP) [45], generalitzat de les dues capes [46], un-pK d'Stern [47] i de distribució de càrrega (CD-MUSIC) [48].

En el cas de superfícies orgàniques, la capacitat de retenir ions té el seu origen en la presència de diferents grups funcionals de les substàncies húmiques. Tot i la gran varietat de grups funcionals presents, s'atribueix l'acumulació de càrrega als àcids carboxílics i els àcids fenòlics.

Els models utilitzats per descriure el comportament adsorptiu de les substàncies orgàniques del sòl es poden agrupar en dos grans grups. El primer assumeix una distribució discreta dels lligands o *sites* i el segon assumeix una distribució continua. Entre els models inclosos dins el primer grup podem destacar les diferents versions del model proposat per E. Tipping i M.A. Hurley (WHAM) [49] o l'anomenat Stockholm Humic Model (SHM) [50]. Dins del segon grup cal citar el model competitiu d'adsorció no-ideal (NICA) de Benedetti i d'altres [51].

Tot i això, l'enorme complexitat del sòl dificulta l'aplicació d'aquests models per a la predicció de la interacció entre les fases sòlides i les diferents espècies en dissolució. L'aplicació d'un model de complexació superficial suposa identificar la composició mineralògica dels sòls, controlar l'especiació a la fase aquosa i obtenir els paràmetres específics dels diferents models per a cada reacció. A la pràctica no es consideren totes les reaccions implicades i se sòl aproximar la modelització considerant: (a) additivitat de components o (b) composició generalitzada [52].

En la primera aproximació s'assumeix que la superfície del sòl està formada per diferents fases dominants, les propietats de les quals són conegudes. Un cop determinada l'abundància i la identitat de les fases principals, l'aplicació de models específics per descriure els balanços de masses permet descriure l'equilibri pel sistema solució-sòl i per cada fase en concret [p.e. 53,54,55].

En la segona aproximació, s'assumeix que la composició superficial del sòl és massa complicada per ser quantificada en termes de contribucions individuals de cada fase a la sorció. Per això es descriu l'equilibri del sistema amb grups funcionals genèrics sense tenir en compte les fases individuals. En aquest cas, els paràmetres relacionats amb l'equilibri químic són, en general, determinats ajustant el model a les dades experimentals. Al ser calibrats amb dades experimentals procedents d'un sistema concret, els resultats d'aquest tipus d'estudis només són vàlids per als sistemes amb característiques molt concretes i no són extrapolables a l'estudi de sistemes amb característiques diferents [p.e. 52,56,57].

Tot i que la literatura presenta nombrosos estudis sobre els mecanismes que regulen els processos d'adsorció de determinats elements traça en les diferents fases del sòl, encara se'n desconeixen els mecanismes implicats en aquests processos per certs contaminants. Elements traça com el seleni o l'antimoni comencen a esdevenir problemàtics degut a l'augment de les seves emissions en els últims anys [22,58-62]. Tot i això, encara no es té un coneixement exhaustiu de la seva mobilitat en el sòl sota les diferents condicions ambientals que poden tenir lloc a la natura.

1.9 Conclusions

La present introducció posa de manifest la problemàtica associada a la contaminació del sòl i la necessitat d'establir normatives per a la seva protecció. Amb aquesta finalitat, els criteris de qualitat del sòl han esdevingut l'eina escollida per a les diferents agències i administracions governamentals per a la correcta gestió d'aquest compartiment ambiental. Utilitzant eines d'anàlisi de risc basades en estudis ecotoxicològics, s'estableixen els nivells màxims associats a un risc admissible per a la salut humana i els ecosistemes.

En el cas dels elements traça, la seva presència en el sòl de forma natural obliga a l'establiment de valors de fons per determinar la seva concentració de base. L'establiment de valors màxims admissibles inferiors a la concentració de fons en el sòl, pot tenir conseqüències econòmiques importants i pot ser, fins i tot, perjudicial per al medi.

D'altra banda, la interrelació dels diferents compartiments ambientals a través dels cicles biogeoquímics, implica que la contaminació del sòl pot afectar de forma directa a d'altres compartiments ambientals. Els elements traça presents al sòl són susceptibles de ser mobilitzats cap a les aigües subterrànies, un vector ambiental molt més sensible a la contaminació. A més, degut als

úsos als quals es destinen ambdós medis, el risc per a la salut humana associat a la presència d'elements traça a l'aigua és molt superior a l'associat a la presència de contaminants en el sòl ja que l'exposició és molt més elevada en el primer cas.

Tot i això, es desconeixen els mecanismes químics que regulen la transferència d'elements traça com el Se i Sb entre aquests dos compartiments ambientals. Per a l'establiment de criteris de qualitat del sòl i la gestió d'episodis de contaminació, és imprescindible conèixer la mobilitat dels diferents contaminants sota l'àmpli ventall de condicions que poden tenir lloc a la natura.

El present treball té com a principal objectiu l'establiment dels valors de fons d'elements traça en els sòls de Catalunya, destinats a la derivació de criteris de qualitat del sòl per a la protecció de la salut humana i els ecosistemes. De la mateixa manera, es pretén aportar evidències sobre els mecanismes que regulen la mobilitat de dos elements traça com són l'antimoni i seleni en el sistema sòl-aigua. El coneixement derivat dels estudis realitzats en el present treball, té com a objectiu servir de suport a la predicció de la mobilitat d'aquests contaminants en el medi natural.

1.10 Referències

1. British Petroleum. *BP Statistical Review of World Energy June 2007*. 2007.
2. Sagan, C. *Carl Sagan's Cosmic Connection: An Extraterrestrial Perspective* 2000: Cambridge University Press.
3. Nations, U. *Report of the World Commission on Environment and Development. General Assembly Resolution 42/187*. 1987.
4. European Parliament. *Decision No 1600/2002/EC of the European Parliament and of the Council of 22 July 2002 laying down the Sixth Community Environment Action Programme*. 2002.
5. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). *World reference base for soil resources*. 2006.
6. Commission of the European Communities. *Thematic Strategy for Soil Protection*. 2006.
7. European Environment Agency. *Corine land cover 2000 (CLC2000) seamless vector database*. 2000.
8. Sparks, D.L. *Environmental Soil Chemistry*. 2003: Academic Press, San Diego.
9. Sparks, D.L. *Environmental soil chemistry*. 1995, San Francisco: Academic Press.
10. Aiken, G.R., D.M. MacKnight, and R.L. Wershaw. *Humic Substances in Soil, Sediments and Water*. 1985, New-York: Wiley-Interscience.
11. Swift, R.S., *Organic Matter Characterization, a Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*, D.L. Sparks, et al., Editors. 1996, Soil Science Society of America, Inc.: Madison. p. 1011-1070.

12. Swartjes, F., *Contaminación de suelos en Europa, a Protección del suelo y desarrollo sostenible*, A. Callaba, I. Iribarren, and P. Fernandez-Canteli, Editors. 2005, Instituto Geológico y Minero de España: Madrid.
13. Blais, J.M., D.W. Schindler, D.C.G. Muir, L.E. Kimpe, D.B. Donald, and B. Rosenberg. *Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada*. Nature, 1998. **395**(6702): p. 585-588.
14. United States Geological Survey (USGS). *Circular 1225*. 1999.
15. De Pablo, J., V. Martí, X. Martínez-Lladó, and M. Rovira. *Estudi sobre la vigència dels valors de fons, de referència i dels criteris provisionals de qualitat del sòl a Catalunya*. 2003, Laboratori de gestió de residus. Centre tecnològic de Manresa.
16. Ministerio de la Presidencia. *REAL DECRETO 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados*. 2005, Boletín Oficial del Estado.
17. Miguel, E., A. Callaba, J.C. Arranz, V. Cala, E. Chacón, E. Gallego, E. Alberruche, C. Alonso, P. Fernández-Canteli, I. Iribarren, and H. Palacios. *Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid*. 2002, Madrid: Instituto Geológico y Minero de España.
18. Ingurumen Jarduketarako Sozietate Publikoa (IHOBE). *Investigación de la Contaminación de Suelos en la Comunidad Autónoma del País Vasco: valores Indicativos de evaluación (VIE-A, VIE-B, VIE-C) para la investigación de la contaminación del suelo*. 1998: Bilbao.
19. Cortés, A. *Estudi sobre els valors de fons dels sòls situats en l'àmbit industrial de Catalunya*. 1995, Junta de Residus. Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya.
20. Adriano, D.C. *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*. 2001, New York: Springer.
21. Nickson, R., J. McArthur, W. Burgess, K.M. Ahmed, P. Ravenscroft, and M. Rahman. *Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater*. Nature, 1998. **395**(6700): p. 338.
22. Grimalt, J.O., M. Ferrer, and E. Macpherson. *The mine tailing accident in Aznalcollar*. Science of the Total Environment, 1999. **242**(1-3): p. 3-11.
23. Taggart, M.A., J. Figuerola, A.J. Green, R. Mateo, C. Deacon, D. Osborn, and A.A. Meharg. *After the Aznalcollar mine spill: arsenic, zinc, selenium, lead and copper levels in the livers and bones of five waterfowl species*. Environmental Research, 2006. **100**(3): p. 349-361.
24. Kemper, T. and S. Sommer. *Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy*. Environmental Science & Technology, 2002. **36**(12): p. 2742-7.
25. Nriagu, J.O. and J.M. Pacyna. *Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soils by Trace-Metals*. Nature, 1988. **333**(6169): p. 134-139.
26. de Caritat, P., C. Reimann, V. Chekushin, I. Bogatyrev, H. Niskavaara, and J. Braun. *Mass Balance between Emission and Deposition of Airborne Contaminants*. Environ. Sci. Technol., 1997. **31**(10): p. 2966-2972.

27. Reimann, C., D. Banks, and P. de Caritat. *Impacts of airborne contamination on regional soil and water quality: The Kola Peninsula, Russia*. Environmental Science & Technology, 2000. **34**(13): p. 2727-2732.
28. Fitzgerald, W.F., D.R. Engstrom, R.P. Mason, and E.A. Nater. *The case for atmospheric mercury contamination in remote areas*. Environmental Science & Technology, 1998. **32**(1): p. 1-7.
29. Reimann, C. and P.d. Caritat. *Chemical elements in the environment. Factsheets for the geochemist and environmental scientist*. 1998, Berlin: Springer-Verlag.
30. Salminen, R. *Geochemical Atlas of Europe*. 2005, FOREGS.
31. Environmental Protection Agency. *Drinking Water Contaminants*. EPA 816-F-03-016. 2003.
32. European Parliament. *Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano*. 1998, Diario Oficial de las Comunidades Europeas.
33. Organization, W.H. *Guidelines for Drinking-water Quality*. 2006.
34. Ministerio de Obras Públicas, T.y.M.A. *Orden del 30 de Noviembre de 1994*. 1994, Boletín Oficial del Estado.
35. Smedley, P.L. and D.G. Kinniburgh. *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. Applied Geochemistry, 2002. **17**(5): p. 517-568.
36. Aguilar-Carrillo, J., F. Garrido, L. Barrios, and M.T. Garcia-Gonzalez. *Sorption of As, Cd and Tl as influenced by industrial by-products applied to an acidic soil: Equilibrium and kinetic experiments*. Chemosphere, 2006. **65**(11): p. 2377-2387.
37. Markiewicz-Patkowska, J., A. Hursthouse, and H. Przybyla-Kij. *The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit*. Environment International, 2005. **31**(4): p. 513-521.
38. Goldberg, S. *Use of surface complexation models in soil chemical systems*. Advances in Agronomy, 1992. **47**: p. 233-329.
39. Sposito, G. *The Surface Chemistry of Soils*. 1984: Oxford University Press, Oxford, U.K.
40. Stumm, W. and J.J. Morgan. *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 1996, New York: John Wiley & Sons.
41. Turner, D.R. *Mechanistic approaches to radionuclide sorption modeling*. 1993, Nuclear Regulatory Commission Contract NRC-02-88-005.
42. Amarasinghe, B. and R.A. Williams. *Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater*. Chemical Engineering Journal, 2007. **132**(1-3): p. 299-309.
43. Hohl, H. and W. Stumm. *Interaction of Pb²⁺ with hydrous-Al₂O₃*. Journal of Colloid and Interface Science, 1976. **55**: p. 281--288.
44. Davis, J.A., R.O. James, and J.O. Leckie. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 1. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes*. Journal of Colloid and Interface Science, 1978. **63**: p. 480--499.

45. Barrow, N.J., J.W. Bowden, A.M. Posner, and J.P. Quirk. *An objective method for fitting models of ion adsorption on variable charge surfaces*. Australian Journal of Soil Research, 1980. **18**: p. 37--47.
46. Dzombak, D. and F. Morel. *Surface complexation modeling*. 1990: John Wiley and Sons.
47. Bolt, G.H. and W.H.v. Riemsdijk, *Soil chemistry. Part B. Physico-Chemical Methods*, G.H. Bolt, Editor. 1982, Elsevier, Amsterdam. p. 459--503.
48. Hiemstra, T. and W.H.v. Riemsdijk. *A surface structural approach to ion adsorption:; the charge distribution (cd) model*. Journal of colloid and interface science, 1996. **179**: p. 488--508.
49. Tipping, E. *WHAM - A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete-site electrostatic model of ion binding by humic substances*. Computers and Geosciences, 1994. **20**: p. 973--1023.
50. Gustafsson, J.P. *Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **244**: p. 102--112.
51. Cancès, B., M. Ponthieu, M. Castrec-Rouellei, E. Aubry, and M. Benedetti. *Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results*. Geoderma, 2003. **113**: p. 341-355.
52. Davis, J.A., J.A. Coston, D.B. Kent, and C.C. Fuller. *Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages*. Environ. Sci. Technol., 1998. **32**(19): p. 2820-2828.
53. Weng, L., E.J.M. Temminghoff, and W.H.v. Riemsdijk. *Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil*. Environmental Science and Technology, 2001. **35**: p. 4436-4443.
54. Dijkstra, J.J., J.C.L. Meeussen, and R.N.J. Comans. *Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modeling study*. Environmental Science and Technology, 2004. **38**: p. 4390-4395.
55. Fest, E.P.M.J., E.J.M. Temminghoff, J. Griffioen, and W.H. Van Riemsdijk. *Proton buffering and metal leaching in sandy soils*. Environmental Science and Technology, 2005. **39**(20): p. 7901-7908.
56. Wang, F., J. Chen, and W. Forsling. *Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model*. Environmental Science and Technology, 1997. **31**: p. 1109--1115.
57. Temminghoff, E.J., S.E.A.T.M.v.d. Zee, and F.A.M.d. Haan. *Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and dissolved organic matter*. Environmental Science and Technology, 1997. **31**: p. 1109-1115.
58. Nakamaru, Y., K. Tagami, and S. Uchida. *Distribution coefficient of selenium in Japanese agricultural soils*. Chemosphere, 2005. **58**(10): p. 1347-1354.

59. Huang, Y.J. and B.L. Gulson. *Selenium in soils, spermatophytes and bryophytes around a Zn-Pb smelter, New South Wales, Australia*. Science of the Total Environment, 2002. **293**(1-3): p. 129-141.
60. Lemly, A.D. *Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue*. Ecotoxicol Environ Saf FIELD Full Journal Title:Ecotoxicology and environmental safety, 2004. **59**(1): p. 44-56.
61. Filella, M., N. Belzile, and Y.-W. Chen. *Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence*. Earth-Science Reviews, 2002. **57**(1-2): p. 125-176.
62. Casiot, C., M. Ujevic, M. Munoz, J.L. Seidel, and F. Elbaz-Poulichet. *Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France)*. Applied Geochemistry, 2007. **22**(4): p. 788-798.

2 - Elements traça en sòls de Catalunya. Valors de fons i referència i relació amb la geologia subjacent

2.1 Introducció

Des d'un punt de vista ambiental i de salut pública, el sòl ha estat objecte de nombrosos estudis ja que és el compartiment ambiental on les roques, l'aire, l'aigua i els organismes vius interaccionen. En aquest marc, el desenvolupament i estudi de nivells geoquímics de fons és un pas preliminar essencial per analitzar i monitoritzar l'estat del principal receptor de l'impacte de les activitats humanes.

Segons la legislació referent a la protecció del sòl de la majoria de regions i països, la investigació del sòl potencialment contaminat segueix una aproximació per etapes que comença amb un estudi preliminar, seguit d'un estudi en profunditat i, finalment, les accions correctives [1]. En aquest marc legislatiu i administratiu, els criteris de qualitat del sòl (CQS) són valors llindar definits dins de la presa de decisions per a la correcta gestió i protecció del sòl. Ara bé, el fet que els elements traça siguin presents en el medi de forma natural l'establiment d'aquests CQS implica necessàriament el pas previ de la determinació dels nivells de fons.

El terme "fons geoquímic", esdevé una referència important amb l'increment de la consciència ambiental i amb un creixent nombre d'investigacions sobre el comportament dels contaminants en el medi. Des d'un punt de vista pràctic, també és important l'establiment de la frontera entre les concentracions presents en el sòl de forma natural, resultants de la descomposició del material mare i la seva presència com a conseqüència de les activitats d'origen antropogènic. El desenvolupament de metodologies per analitzar el risc associat a la presència de contaminants en el medi, juntament amb la creació de legislació específica destinada a la protecció dels diferents vectors ambientals, incrementa la necessitat de quantificar l'estat original del sòl prèvi a l'alteració produïda antropogènicament.

La distribució d'elements traça en el sòl pot ser molt variable, tant en extensió com en profunditat. Principalment, això és conseqüència de la heterogeneïtat dels materials originals però també de l'acció de d'altres factors d'estat que controlen la seva formació com pot ser el clima, els organismes, la topografia i l'activitat humana [2]. Tot i que la composició química del sòl relativa a la de la geologia mare pot revelar diferències significatives com a resultat de la descomposició química, els sòls comparteixen nombroses característiques geoquímiques i mineralògiques amb els seus materials d'origen. És d'esperar, doncs, que la composició de les mostres extretes de sòl reveli la variabilitat associada a la geologia local i, fins i tot, regional.

Ara bé, la definició i determinació del terme “fons geoquímic” no és evident. Una revisió dels nombrosos treballs presents a la literatura revela que no hi ha una definició clara ni acord sobre el seu càlcul [3,4]. Tot i que molts autors defineixen aquest concepte com la concentració d'elements traça en el sòl d'origen no natural, l'enorme variabilitat en la composició de la roca mare, intrínseca en la variabilitat geològica del territori, dificulta la determinació d'aquests valors de fons [4-6]. D'altra banda, l'impacte de l'activitat humana sobre el sòl no es limita a les zones més immediates al focus de contaminació. Efectivament, zones remotes del planeta, lluny de qualsevol font de contaminant, presenten notables enriquiments en contaminants d'origen antropogènic [7-9], fet que dificulta enormement l'obtenció de mostres prístines per determinar la concentració original en el sòl.

És per això que, sovint, s'assumeix un compromís pràctic a l'hora de definir els nivells de fons encarats a la derivació de CQS i aquests es determinen mitjançant l'aplicació de tècniques estadístiques que analitzen la variabilitat d'un conjunt de mostres procedents de zones presumiblement no influenciades per l'activitat humana. D'aquesta manera el terme valor de fons equival, des d'un punt de vista geoquímic, a l'absència d'anomalies [10]. I és en aquest punt on, necessàriament, s'ha d'incloure dins la pròpia definició de valors de fons la zona d'estudi objecte d'aquesta definició ja que valors “anormalment” elevats en una zona poden no ser-ho en una altra. Per exemple, la presència de mineralitzacions d'As i Sb en zones pirenaïques [11,12] implica una concentració més elevada d'aquests dos elements en sòls desenvolupats sobre determinades litologies respecte a d'altres zones del territori.

La literatura presenta nombrosos estudis destinats al càlcul dels nivells de fons d'elements traça en sòls de determinats països i regions derivats a partir d'exhaustives campanyes de mostreig i anàlisi [13-16]. Pel què fa referència a l'estat espanyol, Miguel i col. [17] van determinar els nivells de fons en sòls de la Comunitat de Madrid de 11 elements traça a partir de 349 mostres de sòls que cobreixen tot el territori. Navas i Machín analitzen la distribució de 15 elements traça en 133 sòls procedents de llocs potencialment no contaminats i representatius de tota la comunitat d'Aragó [18]. Al País Basc, l'IHOBE (Societat Pública de Gestió Ambiental) publica un estudi sobre els nivells de fons d'elements traça a partir de 58 perfils de sòl representatius [19]. La Junta d'Andalusia també disposa d'un estudi del contingut d'elements traça en 750 mostres de sòls de la comunitat [20].

Tot i que un gran nombre de regions pertanyents a països desenvolupats ja disposen de CQS [21], a Catalunya són pocs els estudis sobre els nivells de fons d'elements traça en sòls i cap deriva d'un mostreig sistemàtic representatiu de tota la variabilitat geològica i edafològica del país.

Bech, en un estudi del 1993 [22], determina el contingut de 17 elements traça en 54 mostres superficials (<20 cm) de sòl provinents de la comarca del Bages i 20 mostres de la comarca del Tarragonès. Les mostres es van situar en zones visualment no alterades dins d'una quadrícula de 5x5 km. Els autors van determinar el contingut total de Ba, Ce, Cu, Ga, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, Th, V, Y, Zn i Zr dels sòls mitjançant fluorescència de raigs-X (XRF); Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V i Zn

mitjançant extracció amb aigua règia i anàlisi per espectroscopia d'emissió mitjançant plasma acoblat inductivament (ICP-AES) i Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Sr, V i Zn mitjançant extracció amb EDTA i posterior anàlisi per ICP-AES. L'estudi determina els valors de fons per cadascuna de les extraccions mitjançant els mètodes del límit superior i freqüències acumulades [23]. El primer consisteix en definir el valor de fons com el valor màxim observat i contrastar-lo amb dades bibliogràfiques. El segon mètode discerneix entre les diferents poblacions a partir del punt d'inflexió de les gràfiques de probabilitat acumulada. Tot i que l'estudi es planteja de forma correcta, els valors de fons determinats no poden ser extrapolats a d'altres zones del territori que no siguin la zona d'estudi.

Cortés i col. va realitzar un estudi el 1995 [24] del contingut d'elements traça en els diferents horitzons de mostres de sòls situades en zones no alterades de l'àmbit industrial de Catalunya. Els autors van analitzar la concentració extreta amb aigua règia i amb nitrat amònic de As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn i Zn de 132 mostres. El mètode d'anàlisi utilitzat va ser l'espectrometria d'absorció atòmica (AAS). Tot i que les mostres recollides són representatives de bona part del territori, les zones més occidentals de Catalunya presenten molt poca densitat de mostres (Figura 2-1).

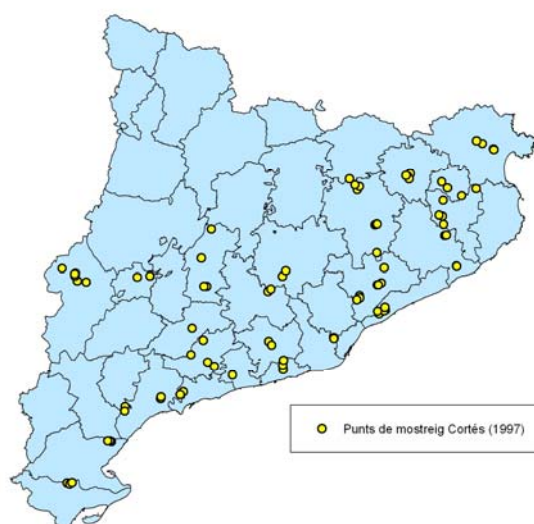


Figura 2-1. Localització punts de mostreig de l'estudi de Cortés [24] sobre concentració de fons d'elements traça en sòls situats en l'àmbit industrial de Catalunya.

Tobias presenta el 1997 un estudi de la concentració de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, V i Zn en 363 mostres superficials (<5 cm) de sòls del Baix Llobregat [25]. Les mostres inclouen zones teòricament lliures de contaminació i mostres situades al costat d'una planta de compostatge. Els autors determinen la concentració a les mostres mitjançant fluorescència de raig-X (XRF) i els nivells de fons mitjançant una variació de la tècnica de freqüències acumulades. Els autors analitzen en profunditat els resultats obtinguts en un article posterior [26].

Posteriorment, el mateix grup d'autors publica un estudi sobre la correlació entre la respiració del sòl (indicador de l'activitat microbiana) i el contingut d'elements traça. Els autors analitzen la concentració de Fe, Al, Mn, Zn, Cr, Ni, V, Cu, Cd i Pb de mostres provinents d'una zona boscosa i de la zona metropolitana propera a Barcelona mitjançant extracció amb aigua règia i ICP-AES.

Finalment, el mateix equip d'investigadors, publica en 2005 un estudi sobre les concentracions de fons de Ba, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Sr, V i Zn en 51 sòls dels municipis de Torrelles i Sant Climent al Baix Llobregat [27]. Els elements traça són extrets mitjançant aigua règia i analitzats per ICP-AES. Els autors defineixen un rang de nivells de fons a partir de la mitjana geomètrica i la desviació estàndart geomètrica.

Tot i que el Geochemical Baseline Mapping Programme del Forum of European Geological Surveys (FOREGS) ja disposa de nivells de fons d'elements traça en el sòl per al conjunt d'Europa [28], l'establiment de CQS regulada pel Reial Decret 9/2005, implica la definició de criteris i estàndards per a la declaració de sòls contaminats a partir de nivells de fons d'elements traça en sòls determinats a escala regional per cada comunitat autònoma.

Tot i que els estudis realitzats sobre Catalunya fins a la data aporten una informació molt valuosa i original, no són representatius de la totalitat del territori. Deixant de banda l'estudi de Cortés i col., la majoria cobreixen una escala local de desenes de quilòmetres que no és representativa de la variabilitat geològica de Catalunya. A banda, les tècniques analítiques utilitzades, principalment AAS, no són suficientment precises ni sensibles per analitzar els nivells presents en el sòl de determinats elements (p.e. Se, Hg, U). Tampoc s'ha estudiat en profunditat, tal i com menciona el Reial Decret 9/2005, la variabilitat associada als diferents usos del sòl (urbà, industrial, agrícola) a nivell regional.

2.2 Objectius

Tenint en compte les observacions anteriors, els objectius específics del treball realitzat en el present capítol són els següents:

- 1) Determinar els nivells de fons d' As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Se, Tl, U, V i Zn de sòls situats en zones potencialment no alterades mitjançant un mostreig semi-aleatòri que cobreixi la totalitat del territori català.
- 2) Estudiar la variabilitat de la concentració dels anteriors elements traça en els sòls de diferents usos del territori: naturals, urbans, industrials i agrícoles.
- 3) Determinar qualitativament la disponibilitat i les fases associades a aquests elements traça en una selecció representativa de les mostres recollides.

4) Estudiar l'efecte de la variabilitat de la composició de la geologia subjacent sobre la concentració d'elements traça en els sòls estudiats

2.3 Zona d'estudi

Catalunya està situada a la part occidental de la Mediterrània i defineix la part nord-est de la Península Ibèrica. El territori català ocupa una àrea de 32.000 km² amb, aproximadament, 7.000.000 habitants i una intensa activitat industrial principalment localitzada als voltants de la capital, Barcelona.

El seu territori conté una àmplia diversitat fisiogràfica i geològica que implica una gran varietat de tipologies de sòls. La Figura 2-2 mostra, esquemàticament, les principals regions geològiques de Catalunya.

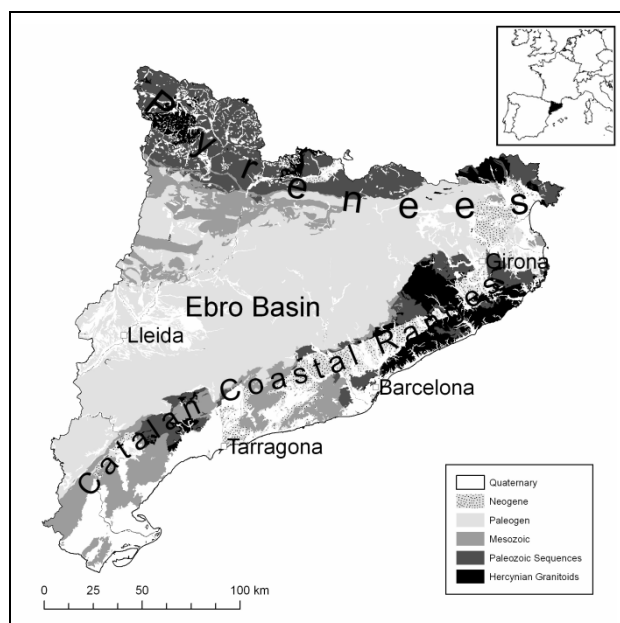


Figura 2-2. Principals regions geològiques de Catalunya

El domini septentrional s'estira d'oest a est i està constituït per una regió muntanyosa que pertany a la part meridional dels Pirineus centrals i orientals. Fruit de la convergència entre la microplaca ibèrica i la placa eurasiàtica, els límits geològics dels Pirineus s'estenen fins a la Provença per la part nord i fins a l'extrem oriental d'Astúries per l'oest. La zona meridional dels Pirineus centrals i orientals queda compresa entre la falla nord-pirinenca i la conca de l'Ebre, al sud.

Paral·lela a la línia de costa, es defineix una franja de 50 km d'amplada anomenada la cadena Costanera Catalana. Considerada part de la cadena Ibèrica, la cadena Costanera Catalana inclou un sistema de serralades separades per conques vinculades a l'obertura de la Mediterrània oriental des

del neògen. La part central de Catalunya esta formada per una conca sedimentària d'edat cenozoica que defineix el sector oriental de la Conca de l'Ebre. La successió cenozoica de la conca de l'Ebre se situa d'una manera discordant damunt una superfície d'erosió precenozoica formada per roques del sòcol i de la cobertura mesozoica.

Pel què fa referència a la naturalesa de les roques, a Catalunya es poden diferenciar dos grans conjunts litològics: el basament i la cobertura. Els Pirineus i la cadena Costera Catalana estan compostos principalment per un basament format per seqüències sedimentàries detrítiques del paleozoic inferior, seqüències sedimentàries fonamentalment carbonàtiques del paleozoic superior i granitoids hercinians [29]. Pel damunt, la cobertura està composta per roques detrítiques i carbonàtiques del mesozoic i cenozoic [30]. Dins dels materials paleozoics, cal destacar les mineralitzacions de Cu, Pb, Zn, As i Sb.

Vàstament, la part oriental de la Conca de l'Ebre consisteix per roques sedimentàries del paleògen que es poden agrupar en fàcies al·luvials que van de grosses a fines, fàcies lacustres aluvials i marines compostes per margues i calcàries [31,32]. També és de destacar la presència de unitats riques amb evaporites i carbó. Les conques del neògen estan formades, principalment per sediments al·luvials i de transició. Al nord-est del territori es troba una petita zona volcànica (basàltica) relacionada amb el desenvolupament d'aquestes conques joves [33,34].

Els dipòsits del quaternari cobreixen Catalunya de forma heterogènia, enfosquant la geologia dels fonaments. Aquests varien des de sòls i roques meteoritzades fins a sediments d'origen al·luvial, fluvial, col·luvial, lacustre, glacial, eòlic, costaner, estuaris i pantanosos. La distribució espacial i temporal d'aquests dipòsits està estretament relacionada amb les oscil·lacions climàtiques del quaternari.

Tot i que Catalunya esta inclosa dins de l'àrea bioclimàtica Mediterrània, presenta una diversitat climàtica considerable. Aquest fet és conseqüència, principalment, de les característiques orogèniques del territori. Les zones pirenaïques presenten clima d'alta muntanya amb temperatures baixes a l'hivern i nombroses precipitacions. La part interior presenta un clima continental mediterrani amb hiverns freds i estius calurosos. La zona de la Vall d'Aran presenta clima atlàntic de muntanya amb temperatures mitjanes tenint en compte l'alçada i la pluviositat repartida per totes les estacions.

És important destacar que entorn del 40% del territori català està afectat per activitats antropogèniques. El 32.7% està dedicat a l'agricultura, principalment localitzada a les comarques de l'interior i a les depressions constaneres i centrada en el conreu de cereals, arròs, fruiters, olivera, hortalisses i vinya. La zona urbanitzada i industrial es localitza al voltant de Barcelona (4.5 milions d'habitants en 150 km²) que juntament amb les comarques del Vallès Oriental i Occidental, el Maresme i el Baix Llobregat concentra el 67% dels establiments industrials. El Tarragonès i el Baix

Camp també constitueixen nuclis importants concentrant indústries del metall i petroquímiques (Figura 2-3).

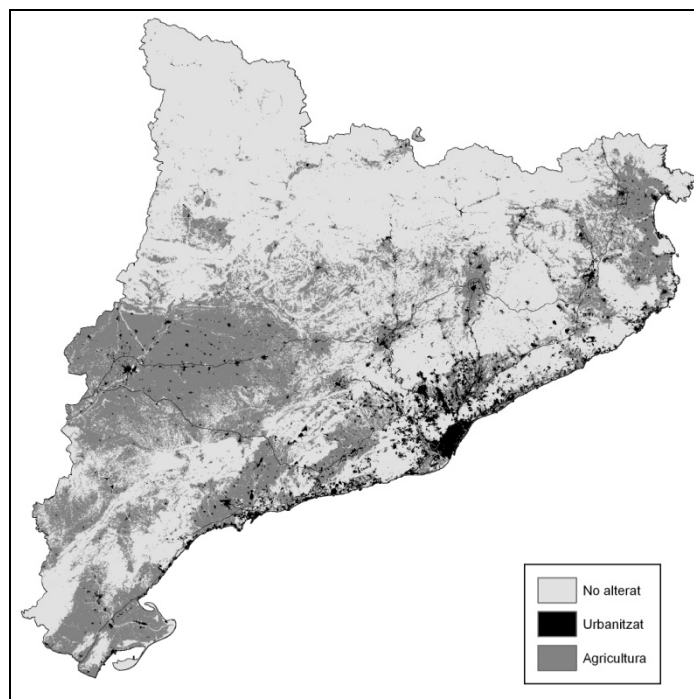


Figura 2-3. Úsos del sòl a Catalunya

Com a resultat de la variabilitat espacial dels factors geològics, topogràfics i climàtics, a Catalunya es presenten una gran varietat de sòls [35]. Segons l'Atlas de Sòl d'Europa [36], es poden diferenciar 17 grups edafològics de referència del sistema de classificació oficial de la Organització d'Aliments i Agricultura de les Nacions Unides (FAO)[37]. Els càlcisòls, sòls amb acumulació de carbonats de calci secundaris, dominen la depressió central. A les terres de l'Ebre i les depressions costaneres dominen els fluvisòls, sòls joves amb dipòsits al·luvials. A la depressió central i a les conques del neògen també es poden trobar regosòls, sòls amb un desenvolupament molt limitat. Finalment la cadena Costanera Catalana i els Pirineus presenten leptosòls, sòls molt superficials desenvolupats sobre roca o material poc consolidat, i cambisòls, sòls joves amb un desenvolupament moderat. Tot i això, dins el territori català també es poden trobar gypsisòls (acumulació de guixos), solonchaks (sòls salins), andosòls (dipòsits volcànics), umbrisòls (rics en matèria orgànica) i luvisòls (acumulació d'argiles d'alta activitat (Figura 2-4).

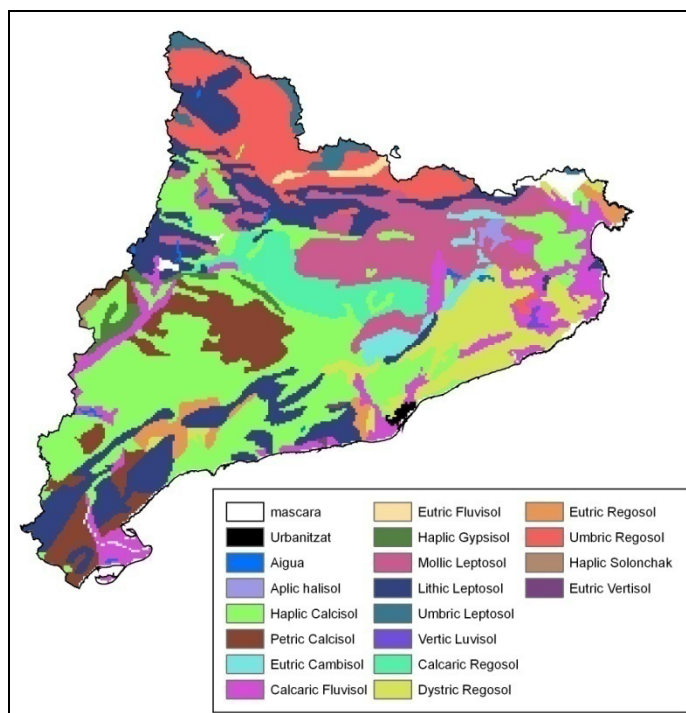


Figura 2-4. Mapa de tipus de sòls a Catalunya segons classificació FAO. Extret de l'Atlas del Sòl d'Europa [36]

2.4 Materials i mètodes

2.4.1 Disseny de mostreig

El disseny del mostreig es va dur a terme tenint en compte les recomanacions especificades en la bibliografia de disseny de mostreigs ambientals de la U.S. Environmental Protection Agency [38-41] i utilitzant com a suport els sistemes d'informació geogràfica (SIG) GRASS GIS, Miramon i ARC/INFO 8 i les diferents capes cartogràfiques disponibles del Departament de Medi Ambient i l'Institut Cartogràfic de Catalunya.

Per tal d'identificar les diferències entre els sòls situats en terrenys naturals, els destinats a un ús urbà i els situats en zones industrials es van analitzar les diferents capes cartogràfiques disponibles. El territori es va estratificar en 3 estrats diferents (terreny no alterat, ciutats i polígons industrials) en funció de l'ús del sòl.

Considerant territori natural el dedicat a prats i pastures i els terrenys forestals, gairebé el 60% del territori de Catalunya correspondria a sòl considerat natural i, a priori, sense influència directa de la contaminació antropogènica i per tant objecte d'estudi. Per tal de mostrejar tot aquest territori, es va considerar oportú seguir una metodologia similar a la utilitzada per determinar els nivells de fons a la Comunitat Autònoma de Madrid [42].

Tenint en compte l'extensió del territori i que els estudis previs sobre el contingut d'elements traça en sòls de Catalunya són escassos i molt localitzats, es va creure oportú dissenyar un mostreig que cobrés tot el territori però basat en l'aleatorietat. En un mostreig aleatori, qualsevol punt de mostreig del territori ha de tenir les mateixes probabilitats de ser escollit que tots els altres. En general, aquest disseny de mostreig és idoni per estimar mitjanes i resultats totals si la població no conté tendències, cicles o patrons de contaminació [43]. D'altres exemples de metodologies de mostreig inclouen el mostreig guiat, on es té un coneixement previ de la població de mostreig i s'escullen els punts de mostreig en funció d'aquests coneixements o el mostreig estratificat que consisteix en dividir la població en subpoblacions.

D'altra banda, per assegurar cobrir la totalitat del territori d'estudi era necessari sistematitzar la localització de les mostres. En disseny de mostreig sistemàtic les mostres són situades seguint un patró espacial o temporal, per exemple a intervals equidistants al llarg d'una línia o una malla. Tot i que se sol preferir davant de d'altres tipus de mostreig per estimar mitjanes, totals i patrons de contaminació, dificulta l'estimació de la varianza de les mitjanes estimades i d'altres paràmetres respecte un mostreig aleatori [44].

Tenint en compte aquests conceptes i per intentar cobrir la major part del territori es va dissenyar un mostreig intermig entre l'aleatori i el sistemàtic. El mostreig es va dissenyar dividint el territori de Catalunya en 245 cel·les quadrades de 13 km de costat. D'aquestes se'n van descartar 42 en funció de dos criteris: la poca cobertura del territori a estudiar o la situació en zones urbanitzades considerades zones d'exclusió per al cas de mostres naturals.

A cada cel·la no exclosa es va situar una estació de mostreig. Per ubicar aquestes estacions de mostreig es va seguir un procediment en diverses fases. Primerament, tenint en compte el concepte d'aleatorietat, es van situar les estacions de mostreig de forma semi-aleatòria a dins de cada cel·la. Mitjançant una fulla de càlcul es van generar una sèrie de 42 nombres aleatoris entre 0 i 13000. Els 21 primers van anar destinats a coordenades X i els altres 21 a coordenades Y, tenint com a origen de coordenades el vèrtex inferior esquerra de cada cel·la. D'aquesta manera, les estacions de mostreig d'una mateixa fila de cel·les tenien la mateixa coordenada horitzontal i les estacions de mostreig d'una mateixa columna de cel·les tenien la mateixa coordenada vertical (Figura 2-5). Les mostres ubicades fora del territori de Catalunya es van reposicionar manualment a la posició més pròxima, dins la cel·la corresponent, del territori d'estudi.

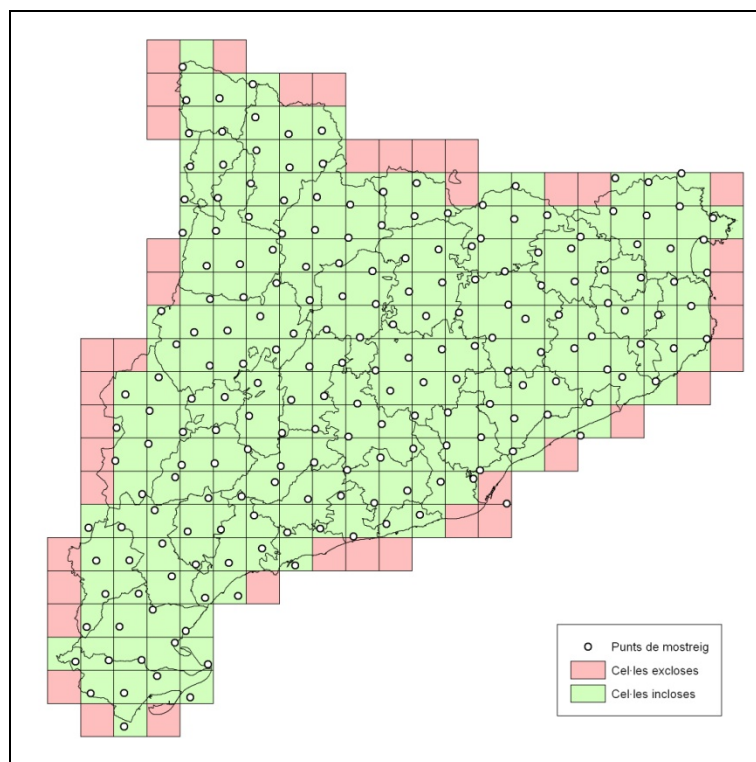


Figura 2-5. Posició inicial dels punts de mostreig naturals i definició de cel·les.

Seguidament, es van excloure zones de mostreig que per la seva naturalesa o ús eren sospitoses d'haver estat afectades per fonts de contaminació :

- Zones urbanes i industrials. Deixant de banda que la pròpia definició dels objectius de l'estudi fa necessària l'exclusió de les zones urbanes i industrials, hi ha nombroses publicacions que estudien l'impacte de l'activitat antropogènica en la concentració d'elements traça en sòls urbans. És reconegut àmpliament que activitats com el trànsit o la crema de combustibles fòssils poden afectar la concentració d'elements traça en aquestes zones i la seva àrea d'influència i per això es van excloure del mostreig les àrees identificades com a superfície urbanitzada en la cartografia disponible [45] així com una zona d'exclusió de 400 m al voltant.
- Zones humides. La determinació d'elements traça en zones humides requereix un coneixement prèvi de les condicions hidrològiques de la zona per tenir en compte possibles fenòmens de mobilitat de contaminants.
- Abocadors. L'acumulació de residus en aquestes zones pot fer que la concentració d'elements traça es vegi molt afectada respecte la concentració original d'aquestes zones. Es van excloure aquestes zones i la zona d'influència situada a 250 m al voltant d'aquestes.
- Carreteres. Les zones pròximes a les vies transitades poden estar fàcilment afectades per la contaminació procedent dels vehicles [46,47]. Tot i que la zona d'influència de les carreteres

pot superar els 300 m [48], la zona més afectada no sol superar els 50 m [48-51]. La definició d'una zona d'exclusió massa àmplia implicava excloure del mostreig una superfície excessivament gran. És per això que es van excloure les carreteres principals i la zona situada 200 m al seu voltant i les carreteres secundàries i la zona situada 50 m al voltant d'aquestes.

- Activitats extractives. Les activitats extractives són fonts de contaminació àmpliament reconegudes. La mobilització d'elements traça en aquestes zones i el possible impacte en el sòl ha estat objecte d'estudi de nombroses publicacions. Per això es va considerar necessari excloure aquestes zones en l'etapa de planificació del mostreig així com els territoris situats 100 m al voltant de les activitats extractives en funcionament i els territoris situats 50 m al voltant de les activitats extractives no operatives.

Els punts ubicats en alguna d'aquestes zones d'exclusió, es van resituar en el punt més proper situat dins la cel·la de mostreig i fora de les zones d'influència d'activitats antropogèniques definides (Figura 2-6).

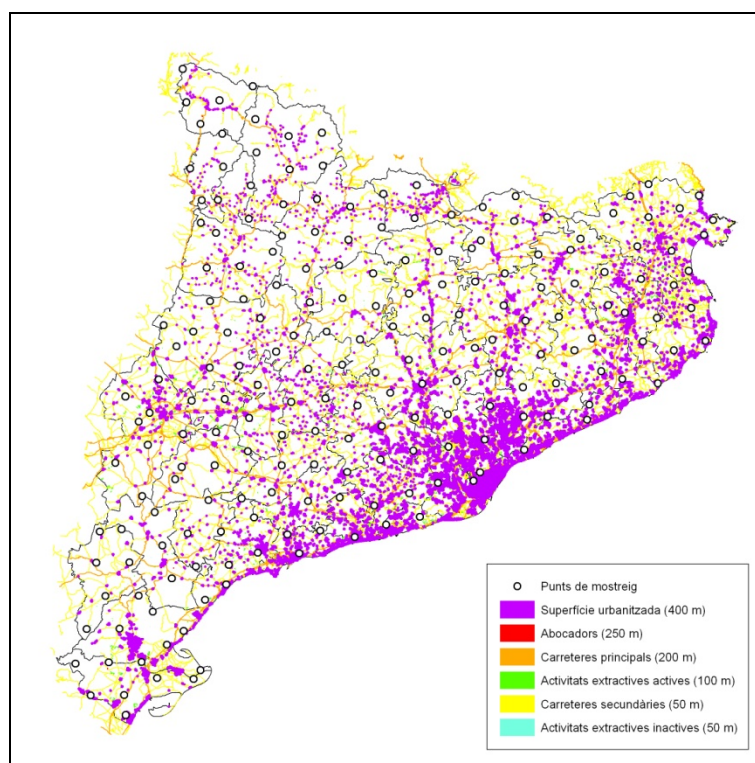


Figura 2-6. Definició de zones d'exclusió del mostreig de punts naturals a partir de les zones d'influència d'activitats antropogèniques.

La ubicació aleatòria definida en la primera fase del disseny del mostreig implicava la situació de mostres en terrenys amb dificultat d'accés, especialment en els punts localitzats a la part nord del territori. Per minimitzar el temps de mostreig i, al mateix temps, complir amb els objectius i definicions de l'estudi, totes les mostres es van reubicar a la posició més propera amb un accés que impliqués un

temps de mostreig inferior a 2 hores. La ubicació definitiva dels punts de mostreig es representa a la Figura 2-7.

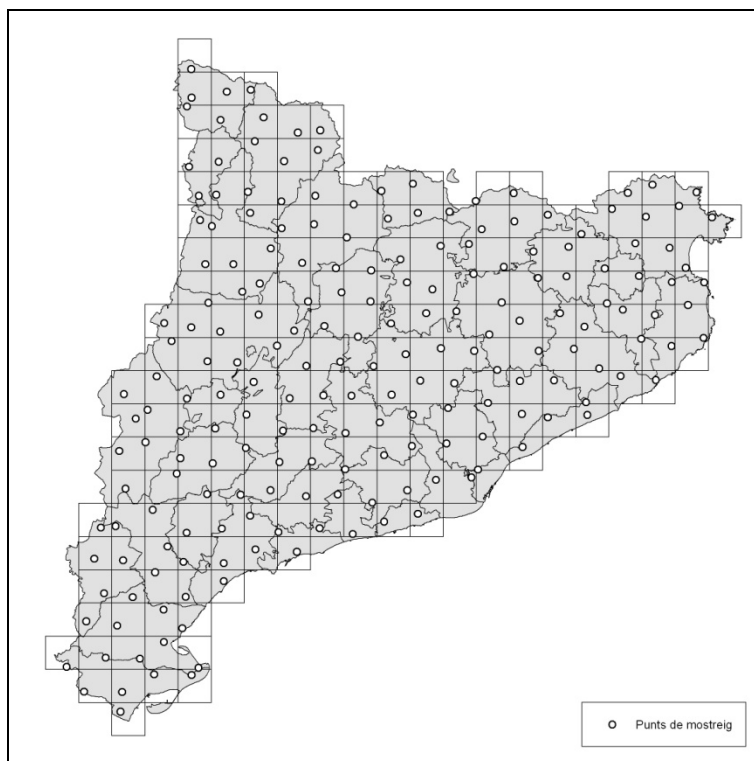


Figura 2-7. Ubicació final dels punts de mostreig en zones naturals.

Tenint en compte que, actualment només el 3% de la superfície de Catalunya correspon a nuclis urbans o urbanitzacions [52,53], es va considerar coherent amb els objectius de l'estudi limitar a aproximadament 40 el nombre d'estacions de mostreig destinades a mostres urbanes. Per ubicar els punts de mostreig en zones urbanes es van seguir criteris de població. Es van seleccionar 31 polígons de la capa vectorial *Superfície Urbanitzada* [45], amb atribut CGESNU igual a 'ciutat' i amb una població superior a 11.000 habitants segons el camp CENS91 de la mateixa capa vectorial (Figura 2-8).



Figura 2-8. Ubicació dels punts de mostreig en zones urbanes

La ubicació final de les estacions de mostreig dins de cada ciutat seleccionada es va determinar in-situ durant les campanyes de mostreig. Els criteris a utilitzar durant el posicionament final van ser:

- Terreny mostrejable. Les estacions de mostreig s'havien d'ubicar en zones no asfaltades per poder utilitzar la barrina.
- Terreny mínimament alterat. Es van intentar evitar les zones amb terreny remobilitzat i amb evidències clares de contaminació.

Seguint aquests criteris, la ubicació final de les estacions de mostreig a dins de zones urbanes va ser, principalment, en parcs públics i terrenys no urbanitzats.

Per ubicar les estacions de mostreig en zones industrials, es va seguir una metodologia similar a la utilitzada per ubicar les urbanes. Tot i això, a causa de la manca d'informació prèvia es va descartar la utilització de cap criteri per a la posició de les mostres diferent a l'aleatorietat. La variabilitat de la tipologia d'indústries i del territori català pot fer que l'alteració de les condicions naturals del sòl també presenti una variabilitat molt elevada. En aquests casos en els quals la variabilitat de la població a estudiar no es pot estimar en una etapa prèvia la millor opció és dissenyar un mostreig aleatoritzat [43]. Així doncs, es van seleccionar de forma aleatòria 37 elements de la capa vectorial *Superfície Urbanitzada* [45], amb atribut CGESNU igual a 'polígon industrial' (Figura 2-9).

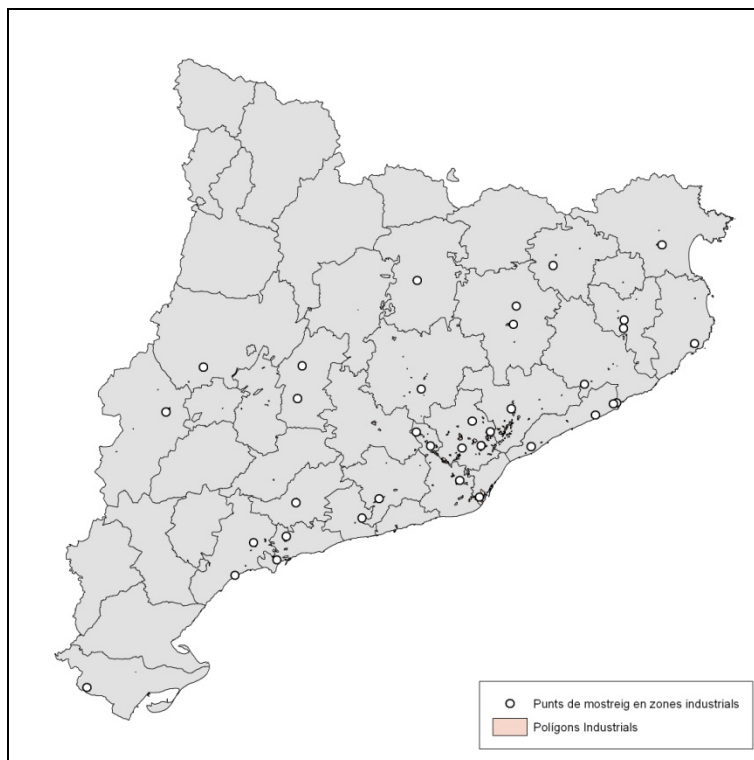


Figura 2-9. Polígons industrials a Catalunya i ubicació dels punts de mostreig en zones industrials

La ubicació final de les estacions de mostreig a dins dels polígons industrials es va realitzar in-situ, principalment, en solars no construïts i zones annexes que visualment podien semblar poc alterades.

2.4.2 Execució del mostreig

La recollida de mostres va tenir lloc entre el Juny de 2003 i el Juliol de 2004. Tal i com s'ha descrit anteriorment, les estacions de mostreig es van posicionar de forma semi-aleatòria. La seva localització i la forma d'accés es desconeixia a priori. L'aproximació al punt de mostreig definit durant el disseny es va realitzar mitjançant un sistema de posicionament global (GPS) connectat a un ordinador portàtil per monitoritzar en temps real la posició. Això va permetre la reposició in-situ d'algunes mostres per impossibilitat d'accés o no compliment dels criteris adoptats durant el disseny del mostreig. El sistema de posicionament també va permetre evitar reposicionar les estacions en punts situats dins de zones d'exclusió i analitzar amb les referències obtingudes in-situ l'adequació dels punts escollits a priori amb els criteris adoptats durant el disseny del mostreig.

En el cas de les mostres naturals, per accedir al punt de mostreig es va intentar arribar el més a prop possible del punt ubicat prèviament i un cop dins d'un radi d'uns 300 m al voltant del punt, es va escollir la zona més adequada per a l'extracció de la mostra. En el cas de les mostres ciutat i polígon, es va intentar accedir al nucli urbà o al polígon industrial i un cop allà es posicionava l'estació de mostreig en el lloc més adequat.

Un cop escollit el punt de presa de mostra es va procedir a l'extracció mitjançant una barrina tipus Edelman. Primerament, es retirava la cobertura vegetal del terreny i es rebutjaven els primers 5-10 cm de sòl. La mostra es va recollir de tres punts diferents seguint els vèrtexs d'un triangle d'aproximadament 1 m de costat. Les extraccions s'introduïren dins una bossa de plàstic i es mesclaren manualment dins la pròpia bossa, disgregant el sòl i retirant pedres i restes de vegetals que haguessin pogut quedar inclosos, tot formant una mostra composta. La mostra composta es va introduir en recipients de plàstic procurant deixar el mínim volum possible de cambra d'aire. Al final de cada jornada, les mostres recollides es transportaren fins al laboratori on van ser conservades a 4°C fins al seu anàlisi.



Figura 2-10. Barrina edelman per a l'extracció de mostres de sòl

A cada punt de mostreig es va omplir una fitxa on es recollien les dades més rellevants de les condicions en què es va realitzar la presa de mostra: data, equip de mostreig, pendent del terreny, vegetació (cobertura i tipus), estat del temps atmosfèric i les coordenades reals de la presa de mostra. A la fitxa també es van anotar les possibles fonts d'alteració de la mostra: elements artificials i observacions. En el cas de les mostres ciutat i polígon també es van anotar el tipus de zona de mostreig (parc públic, solar, aparcament, etc.), la proximitat a carrers, edificis i indústries i l'accessibilitat a cotxes per a posterior referència.

2.4.3 Mètodes analítics

2.4.3.1. Preparació de mostres

Abans de procedir a la seva anàlisi, les mostres van seguir un protocol de pretractament per poder obtenir resultats reproduïbles i exactes. La majoria de referències recomanen en l'assecatge del sòl a temperatures entre 35 i 40 °C i en el tamisat per descartar la fracció superior a 2 mm [54]. Així doncs,

les mostres es van assecar fins a pes constant a 40 °C i es va descartar la fracció superior a 2 mm mitjançant una tamisadora automàtica (CISA RP09).

2.4.3.2. pH

Per a determinar el pH de les mostres es va utilitzar un mètode electromètric consistent en equilibrar el sòl amb una solució 0.01 mol·dm⁻³ de CaCl₂. Breument, es va calibrar diàriament l'elèctrode de pH (CRISON 52 04) amb solucions tampó comercials (CRISON pH 7.00 i pH 9.21) i es va mesurar el pH de 10 g de sòl equilibrats durant 10 minuts amb 10 cm⁻³ de CaCl₂ 0.01 mol·dm⁻³ [55].

2.4.3.3. Pèrdua de pes a 104 °C

La quantitat d'aigua es va mesurar gravimètricament mitjançant assecatge a 104 °C [56]. Entre 5 i 10 g de mostra es van assecar a 104 °C fins a pes constant en un pesasubstàncies prèviament assecat a 104 °C durant 24 hores. El percentatge d'humitat al sòl es va determinar per diferència del pes del pesasubstàncies amb el sòl abans i després d'assecar referit a la quantitat total de sòl sec.

2.4.3.4. Determinació de carbonats

La determinació dels carbonats es va realitzar mitjançant la mesura volumètrica del CO₂ generat per la descomposició dels carbonats presents en el sòl, per acció de l'àcid clorhídric. En condicions constants de pressió i temperatura, l'increment de volum del sistema és una mesura directa de la massa de CO₂ generat. El volum de CO₂ generat es va mesurar mitjançant un calcímetre dotat d'una bureta graduada. Tot i això, es van corregir les desviacions en la pressió i la temperatura i es va tenir en compte la solubilitat del CO₂ a la fase aquosa calibrant el calcímetre sota les condicions d'operació. Es va utilitzar el mètode i el calcímetre descrit per Loeppert [57].

2.4.3.5. Determinació de Matèria Orgànica

Tot i que hi ha nombrosos mètodes de precisions variables per determinar el contingut de matèria orgànica dels sòls, es va escollir el mètode de la pèrdua en ignició descrit a Nelson [58] consistent en estimar el contingut de matèria orgànica d'un sòl a partir de la pèrdua de pes a 400 °C. Tot i que aquest mètode no aporta una gran precisió, es va escollir per la seva facilitat d'execució i s'ha considerat els valors obtinguts com una estimació del contingut de matèria orgànica més que una determinació quantitativa.

2.4.3.6. Capacitat de bescanvi catiònic (CBC)

El mètode escollit per a la determinació de la capacitat de bescanvi catiònic consisteix en la saturació del sòl respecte a Ba. Breument, el sòl es va posar en contacte tres vegades amb una solució $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de BaCl_2 . Les concentracions dels cations majoritaris (Ca, K, Mg, Mn, Fe, Al i Na) als extractes de BaCl_2 es van determinar posteriorment mitjançant espectrometria de plasma acoblat inductivament (ICP-MS). El mètode es basa en la normativa ISO 11465 [59].

2.4.3.7. Digestió de les mostres de sòl

Els mètodes per analitzar el contingut elemental total d'una mostra requereixen una solució homogènia com a medi d'anàlisi. L'anàlisi elemental de sòls es porta a terme, normalment, mitjançant la dissolució de la mostra ja sigui per digestió àcida o mitjançant agents de fusió. Les tècniques de dissolució àcida se solen preferir davant de les de fusió per la seva simplicitat i rapidesa. Dins d'aquestes últimes, la dissolució àcida per microones representa un mètode senzill i ràpid per a la descomposició de sòls.

En aquests procediments, la mostra de sòl es posa en contacte amb una mescla d'àcids dins d'un tub tancat de PTFE i s'escalfa a pressió i temperatura per aconseguir la dissolució gairebé total de les partícules sòlides en pocs minuts. Tot i això, la descomposició total de les mostres és difícil d'aconseguir sense haver de fer servir mescles d'àcids específiques en funció de la composició mineral de cada mostra de sòl. Minerals com cromita $(\text{Fe,Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$, rutil TiO_2 , corindi Al_2O_3 , cassiterita SnO_2 o zirconi ZrSiO_4 són resistents als àcids i és per això que la concentració elemental obtinguda a partir d'aquests mètodes d'anàlisi se sol anomenar *pseudo-total*.

El mètode de digestió es va escollir tenint en compte les possibilitats del laboratori i els objectius del projecte. És va considerar que el mètode 3052 de la US Environmental Protection Agency (EPA) complia els requisits necessaris [60]. Breument, 0.5 g de sòl es van posar en contacte amb 9 cm^{-3} d' HNO_3 (Merck Suprapur) i 3 cm^{-3} de HF (Merck Suprapur) dins d'un tub de PTFE. El tub es va escalfar a 180°C durant 10 minuts en l'aparell de microones (CEM Mars5) i es va deixar refredar fins a temperatura ambient. Un cop fred, es reculliren el digerits en un pot de PE fins al posterior anàlisi per ICP-MS. Els tubs de digestió es van netejar entre mostra i mostra seguint el mateix procediment de digestió sense mostra i posterior esbandit amb aigua qualitat Milli-Q.

2.4.3.8. Anàlisi elemental per ICP-MS

L'alta sensibilitat, la simplicitat espectral i la capacitat isotòpica de l'espectrometria de masses amb plasma acoblat inductivament (ICP-MS) l'han fet una de les tècniques d'anàlisi elemental més aplicada en mostres ambientals.

La tècnica consisteix en la ionització de la mostra nebulitzada en un plasma d'Ar. El plasma s'aconsegueix en una torxa de quars consistent en tres tubs concèntrics. Mitjançant una bobina d'inducció que crea un plasma d'àtoms d'Ar, electrons i ions d'Ar i que assoleix una temperatura de l'ordre de 10,000 °K. Gotes de la mostra nebulitzada són arrossegades dins d'aquest plasma mitjançant un flux d'Ar i la majoria d'àtoms són ionitzats perdent l'electró de la capa més externa. Els ions són extrets del plasma a través d'una sèrie de cons cap a un espectròmetre de masses, normalment un quadrupol. Els ions se separen en funció de la seva relació massa-càrrega i un detector rep una senyal proporcional al detector.

L'ICP-MS permet la determinació d'elements amb massa atòmica entre 7 (Li) i 238 (U) amb uns límits de detecció al voltant de les parts per trilió (ppt). Tot i això, cal tenir en compte que l'ICP/MS està subjecte a diversos tipus d'interferències:

- Isòtops de d'altres elements que formen ions amb la mateixa relació càrrega-massa no poden ser resolts pel quadrupol i causen el que s'anomena interferències isobàriques elementals. Aquestes interferències poden ser corregides monitoritzant masses addicionals.
- Enfosquiment de masses per cues de masses adjacents abundants. Es corregeixen mitjançant l'ajust de la resolució de l'espectròmetre
- Interferències poliatòmiques consistents en ions de més d'un àtom amb la mateixa relació càrrega massa que l'analít. Per exemple $\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ i As^{75} .
- Interferències físiques per diferència de viscositat, tensió superficial i sòlids dissolts. Se solen corregir mitjançant l'addició de patrons interns.
- Efectes de memòria

Degut a l'ampli rang de concentracions presents al sòl dels elements a analitzar, les dissolucions de sòls procedents de la digestió de microones es van analitzar en una dilució 1/10 i 1/100 en HNO_3 (Suprapur) 2%. Les condicions instrumentals per l'aparell (PerkinElmer ELAN 6000) es van fixar a partir de la bibliografia disponible [61,62] i de l'experiència adquirida (Taula 2-1).

Taula 2-1. Condicions instrumentals de l'aparell ICP-MS

Paràmetre	Valor
Wash Time	30s @ 40 rpm
Sample Flush Time	30s @ 40 rpm
Read Delay Time	25s @ 25 rpm
Detector Mode	Dual Mode
Lens	Auto Lens Enabled
Scanning Mode	Peak Hopping
Number of Points / Peak	1
Dwell Time	50 ms per point
Sweeps / Reading	20
Readings / Replicate	1
Replicates	3

El calibratge de l'aparell es va realitzar amb patrons per anàlisi de traces en un rang de concentracions adequat per cobrir totes les mostres. La validesa del calibratge es certificava amb un patró extern multielemental diluït a $50 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Scharlau X26). En cas d'observar diferències superiors al 10% entre el valor certificat i l'analitzat del patró extern, es repetia tot el procés de calibratge. Un blanc de la mateixa solució utilitzada per diluir els patrons i les mostres es va passar abans i després del calibratge per corregir la senyal de fons i verificar l'absència d'efectes de memòria. A cada mostra i patró es van afegir alíquotes d'un patró extern de Rh per obtenir $10 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ en dissolució que van servir com a patró intern per corregir per interferències físiques.

A partir de proves preliminars amb sòl certificat (NCS DC73319) es van determinar els isòtops a monitoritzar i les correccions per interferències isobàriques (Taula 2-2). Quan la concentració de l'interferent és molt elevada, les correccions aplicades no són vàlides i s'ha de monitoritzar un altre isòtop del mateix element d'abundància menor.

Un cop obtinguts els resultats, es van analitzar mostra per mostra i element per element per determinar l'isòtop s'utilitza per determinar-ne la concentració, quina dilució és l'adequada i la presència d'anomalies o interferències que poguessin portar a resultats incorrectes. Finalment, el resultat obtingut és corregit pel contingut d'humitat de la mostra determinat prèviament.

Taula 2-2. Isòtops monitoritzats amb les seves masses, correccions, abundàncies relatives i possibles interferències

Element	Massa	Correccions	Abundància relativa	Possibles interferències
Be	9.0122		100%	
V	50.944		99.75%	HSO, ClO
Cr	51.9405		83.78%	SO, ArO, ArC, ArN, ClO, HClO
Cr	52.9407		9.50%	HSO, ArC, HClO, ClO
Co	58.9332		100%	CaO
Ni	59.9332		26.22%	CaO
Ni	61.9283		3.36%	TiO
Cu	62.9298		69.17%	CaO
Zn	63.9291	-0.035313·Ni 60	48.60%	Ni, Ti, CaO, PO ₂ , SO ₂
Zn	65.926		27.90%	TiO, VO, SO ₂ , Ba ²⁺
Zn	66.9271		4.10%	TiO, VO, ArP, ClO ₂ , Ba ²⁺
As	74.9216	-3.127·(ArCl 77 -(0.815·Se 82))	100%	ArCl, Sm ²⁺ , Eu ²⁺ , Nd ²⁺
Se	81.9167	-1.008696·Kr 83	8.73%	Kr, Ar ₂ H, BrH, Ho ²⁺ , Er ²⁺ , Dy ²⁺
Mo	97.9055	-0.110588·Ru 101	24.13%	Ru
Cd	105.907	-1.223914·Pd 105	1.25%	Pd, SrO, ZrO, YO
Cd	113.904	-0.026826·Sn 118	28.73%	Sn, MoO
Sn	119.902	-0.013447·Te 125	32.59%	Te
Sb	120.904		57.36%	
Hg	201.971		29.86%	WO
Tl	204.975		70.47%	
Pb	207.977		52.40%	

2.4.3.9. Extracció seqüencial segons el mètode de Tessier

La literatura és plena d'estudis que utilitzen mètodes d'extracció seqüencial per avaluar la mobilitat d'elements traça en determinats sòls (p.e. [63-65]). La majoria d'ells són variants del mètode original proposat per Tessier i col [66]. El mètode presenta els elements traça en el sòl lligats a 5 fases:

- 1) Fase bescanviable
- 2) Carbonats
- 3) Òxids de Fe i Mn
- 4) Matèria orgànica
- 5) Residual

La fase bescanviable inclou els elements feblement adsorbits a la superfície dels sòls per forces electrostàtiques febles i elements que poden ser alliberats per processos de bescanvi iònic. Canvis en la composició iònica i reaccions d'adsorció-desorció poden provocar l'alliberament d'elements d'aquesta fase. La segona fase inclou aquella fracció dels elements en forma coprecipitada amb els carbonats presents al sòl. Canvis en el pH poden mobilitzar els elements d'aquesta fase. Els òxids de Fe i Mn, tot i no estar present als sòls en quantitats abundants, juguen un paper molt important en la mobilitat dels elements traça. La seva gran àrea superficial i reactivitat fan que controlin processos com la sorció o el comportament redox. Precisament canvis en el pH i les condicions d'oxidació-reducció són els que poden mobilitzar els elements adsorbits en aquestes fases. Els elements traça

també poden trobar-se lligats a diverses formes de la matèria orgànica mitjançant reaccions de complexació. La degradació de la matèria orgànica sota condicions oxidants pot conduir a l'alliberament d'elements traça lligats a aquesta fase. Les formes dels elements traça que no s'inclouen en cap de les fases anteriors formen la fase residual. Un cop les primeres fraccions han estat extretes, el sòlid residual hauria de contenir principalment minerals primaris i secundaris. L'anàlisi de les fraccions extretes es va realitzar amb un equip ICP-MS seguint el procediment descrit en l'apartat anterior. Degut a la poca concentració de Se observada en les mostres de sòls aquest es va excloure de les mostres analitzades.

A continuació es descriuen els detalls analítics relacionats amb cada etapa del mètode:

ETAPA I: Bescanviable

Es van pesar 0.5 g de mostra en un tub de centrifuga de vidre de 10 cm³ i s'afegiren 4 cm³ de dissolució de clorur de magnesi (MgCl₂) 1 mol·dm⁻³, pH 7.0. Seguidament, es agitar durant una hora a temperatura ambient amb l'agitador rotatori. Passada aquesta hora d'agitació es va separar l'extracte del residu sòlid per centrifugació a 1500 rpm durant una hora. El líquid sobrenedant es decantà en una ampolla de polipropilè d'alta densitat. En el cas de no ser analitzat immediatament, es va guardar l'ampolla a la nevera a 4 °C fins al moment de la seva anàlisi. El residu sòlid que va quedar al tub es va rentar amb 4 cm³ d'aigua desionitzada i s'agità durant 30 minuts a l'agitador "end-over-end". Passats aquests 30 minuts es va centrifugar durant una hora a 1500 rpm. Finalment, es va decantar el líquid sobrenedant que es descartà, tenint cura de no perdre residu sòlid.

ETAPA II: Lligada a carbonats

Al residu de la primera etapa s'hi afegiren 4 cm³ de acetat de sodi (NaC₂H₃O₂) 1 mol·dm⁻³ ajustat a pH 5.0 amb àcid acètic (CH₃COOH). Seguidament, es va agitar durant 5 hores a temperatura ambient a l'agitador "end-over-end". Com en l'etapa anterior es va separar l'extracte del residu sòlid i es rentà el residu sòlid amb aigua desionitzada.

ETAPA III: Lligada òxids de ferro i manganès

Al residu de l'etapa 2 s'hi van afegir 10 cm³ de clorur d'hidroxilamina (NH₂OH·HCl) 0.04 mol·dm⁻³ en 25% (v/v) HOAc que es preparava el mateix dia de l'extracció. Es va posar a una temperatura de 96 °C en un bany d'oli i s'agitava de tant en tant durant 6 hores. Seguidament, igual que en les anteriors etapes es va separar el residu sòlid per centrifugació i es va rentar el sòlid amb cura de no perdre mostra.

ETAPA IV: Lligada a la matèria orgànica

Al residu de l'etapa 3 s'hi afegien 1.5 cm³ d'acid nítric (HNO₃) 0.02 mol·dm⁻³ i 2.5 cm³ de peròxid d'hidrogen (H₂O₂) al 30% ajustat a pH 2.0 amb HNO₃. La barreja s'escalfava a 85 °C amb el bany d'oli durant 2 hores amb agitació discontinua i amb els taps s'escair. A continuació s'hi afegien 1.5 cm³ de H₂O₂ 30% ajustat a pH 2.0 amb HNO₃ i la barreja s'escalfava una altra vegada a 85 °C amb el bany d'oli durant 3 hores amb agitació discontinua. Després de refredar s'afegien 2.5 cm³ d'acetat d'amoni (CH₃COONH₄) 3.2 M al 20% (v/v) HNO₃ i la mostra es diluïa a 10 cm³ (s'afegien 2 cm³ d'aigua destil·lada) i s'agitava durant 30 minuts amb l'agitador "end-over-end". Un cop agitat, es va centrifugar durant 1 hora a 1500 rpm i se separava i es rentava com en les etapes anteriors el líquid sobrenedant del residu sòlid.

ETAPA V: Residual

La mostra resultant de l'etapa anterior es va filtrar i assecat i es va digerir dins de tubs de tefló amb una mescla de HNO₃ i HF al microones seguint el procediment descrit anteriorment.

2.5 Resultats i discussió

2.5.1 Paràmetres físico-químics

La nombrosa quantitat de dades (més de 7000) resultant de l'anàlisi de les mostres fa inviable la seva presentació individual. El càlcul d'estadístics descriptius permet una visualització genèrica de les dades obtingudes. A la Taula 2-3 es mostren els estadístics descriptius per als paràmetres químics analitzats

Taula 2-3. Estadística descriptiva dels paràmetres i elements analitzats. Nombre de mostres (*n*), mínim (*Min*), màxim (*Max*), mitjana (\bar{x}), mediana (\tilde{x}), desviació estàndard (*S*), coeficient de varianza (*CV*), percentil 95 (*p95*) i percentatge de no detectats (*ND*)

Paràmetre	Unitats	<i>n</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	\bar{x}	\tilde{x}	<i>S</i>	<i>CV</i>	<i>p95</i>	<i>ND</i> (%)
<i>pH</i>	-	290	4.0	8.6	7.3	7.7	1.0	10	8.0	0.0
<i>Pèrdua pes a 104 °C</i>	%	290	0.5	47.5	4.5	3.2	4.5	100	12.5	3.4
<i>Carbonats</i>	%	290	1	72.3	21.2	18.2	18.9	89	58.6	21.2
<i>Matèria Orgànica</i>	g·kg ⁻¹	290	0.94	174	46.0	41.9	25.9	56	95.5	0.3
<i>CBC</i>	cmol·kg ⁻¹	290	3.8	53.0	15.2	14.3	6.3	40	16.3	0

L'àmpli rang de resultats dels paràmetres químics analitzats evidencia la gran varietat de tipus de sòls presents en el territori català.

Hi ha un gran nombre de reaccions químiques que poden tenir lloc als sòls. Aquestes reaccions interaccionen les unes amb les altres a través de la solució del sòl que es defineix com la fase líquida

aquosa del sòl i els seus soluts [67]. La majoria de soluts en la solució del sòl són ions que poden estar de forma lliure o hidratats o formant complexos amb lligands orgànics o inorgànics.

Com es pot observar a la Taula 2-3, la quantitat d'humitat d'un sòl, tot i que normalment inferior al 5%, pot arribar a ser molt important.

El pH del sòl és un paràmetre molt important, ja que influeix directament en les reaccions d'adsorció/desorció, precipitació/dissolució, formació de complexos i les reaccions d'oxidació/reducció. En general, la major retenció d'elements traça catiónics té lloc a pH majors que 7 i la màxima retenció d'elements traça aniónics té lloc a pH menors que 7. La mobilitat dels elements traça catiónics disminueix augmentant el pH degut a la formació de complexos amb la matèria orgànica dissolta. El pH del sòl també es veu afectat per canvis en el potencial redox. Les condicions reductores generalment causen un increment del pH mentre que en condicions d'oxidació porten a una disminució d'aquest.

Els valors de pH observats varien entre 4.0 i 8.6, valors que cauen dins el rang característic dels sòls catalans [68]. Tot i això, s'observa una clara relació entre el pH i la presència de carbonats en el sòl. La capacitat tamponadora de les diferents espècies de carboni inorgànic controla el pH del sòl on aquestes són presents donant els valors característics (entre 7.5 i 8.5) resultants dels equilibris de les reaccions involucrades [57,67] (Figura 2-11).

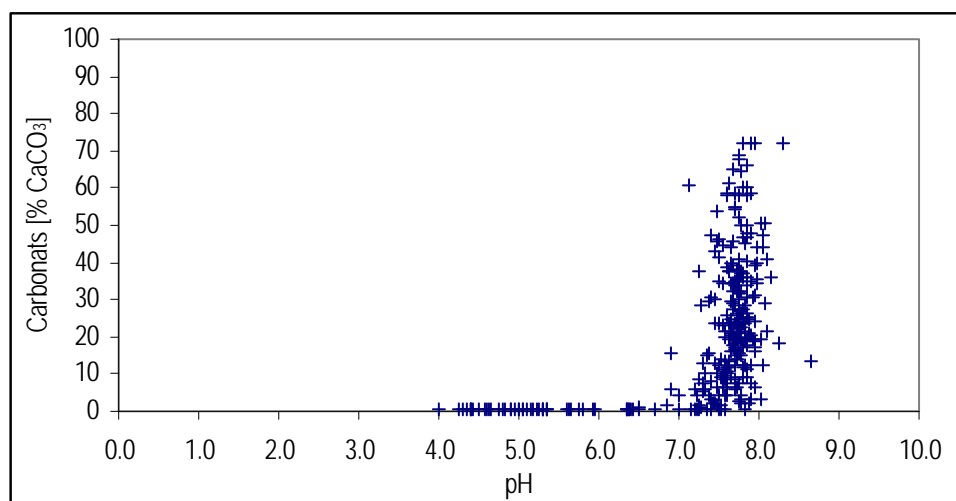


Figura 2-11. Relació entre el contingut de carbonats i els valors pH dels sòls catalans

Els minerals de carbonat exerceixen una influència dominant en els sòls on es troben degut a la seva alta solubilitat i alcalinitat, així com les seves propietats tamponadores. El carboni inorgànic és present en el sòl en forma dels carbonats poc solubles de calci i magnesi. Els minerals predominants solen ser calcita (CaCO_3) i dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). La concentració de carbonat dissolt es controlada per les reaccions d'equilibri amb les fases sòlides de carbonat i el CO_2 . El contingut de carbonat dels sòls pot variar entre les traces i més del 80%. Els minerals de carbonat, gràcies a la seva alta

solubilitat, reactivitat i alcalinitat, solen ser la fase controladora del pH del sòl. Els valors de pH de la majoria de sòls calcàris es troben entre 7.5 i 8.5. Aquestes propietats fan que els carbonats juguin un paper molt important en el control de la mobilitat d'elements traça en el sòl.

El contingut de carbonats observat va estretament lligat a la geologia subjacent, essent les mostres amb més contingut de carbonat aquelles recollides en zones de predominància de material calcàri. El fet que la major part del territori estigui constituït per materials sedimentaris carbonatats és la causa de que la majoria de valors de pH observats estigui comprès entre 7.5 i 8.5.

La capacitat de bescanvi catiònic (CBC) es defineix com la quantitat de cations que són adsorbits de forma reversible per unitat de massa de material. El seu origen recau en en les càrregues negatives desenvolupades a les partícules del sòl. La quantitat de cations s'expressa com el número de mols de càrregues positives per quilogram de massa de sòl. Els valors típics de CBC de minerals argilosos comuns estan compresos entre 1 i 150 $\text{cmols}\cdot\text{kg}^{-1}$ i vénen determinats en gran part per l'àrea superficial per gram del mineral . Els valors del CBC de components orgànics del sòl són alts, degut al gran nombre de grups $-\text{COOH}$ que poden interaccionar amb cations bescanviables. Biològicament, l'intercanvi de cations per part del sòl és el mecanisme a partir del qual les arrels de les plantes absorbeixen els ions metàl·lics com el potassi, el calci i el magnesi.

L'intercanvi d'ions involucra interaccions electroestàtiques entre un ió en una partícula superficial carregada i un ió en un núvol difús al voltant de la partícula. Sol ser un procés rapid, reversible, estequiomètric i, en la majoria dels casos selectiu. El valor de CBC en sòls depèn del tipus i quantitat de components inorgànics i orgànics i la càrrega i el radi de l'ió considerat. Amb minerals argilosos com la kaolinita, on només hi ha posicions externes d'intercanvi, l'intercanvi sol ser ràpid. Per contra, els minerals que tenen posicions externes i internes d'intercanvi, la cinètica és més lenta.

Les capacitats de bescanvi catiònic observades oscil·len entre 4 i 53 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ amb un valor promig de 15.2 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$. La heterogeneïtat dels components del sòl obliga a considerar el fenomen d'intercanvi com un procés global i complex de naturalesa físico-química. En general, les fonts d'intercanvi de cations d'un sòl són els minerals argilosos, la matèria orgànica i els minerals amorfes.

De forma similar als components inorgànics del sòl, la matèria orgànica del sòl juga un paper important sobre la química dels sòls. La matèria orgànica del sòl, també coneguda per humus, inclou la totalitat dels compostos orgànics dels sòls excloent els teixits animals i vegetals vius, els seus productes parcials de descomposició i la biomassa del sòl [67]. La matèria orgànica del sòl conté substàncies húmiques i productes de síntesi de microorganismes els quals són estables i formen part del sòl. En general, el contingut de matèria orgànica dels sòls varia entre el 0.5 i el 5% en pes en l'horitzó superficial de sòls minerals mentre que pot arribar al 100% dels sòls orgànics o histosòls. En sòls sorrencs, el contingut sovint està per sota el 1%, però fins i tot a nivells tan baixos la reactivitat és tan alta que té un efecte pronunciat sobre les reaccions químiques del sòl.

La complexació d'ions metàl·lics per part de la matèria orgànica és un factor extremadament important que afecta la retenció i la mobilitat de contaminants metàl·lics en sòls i aigües. De forma resumida, les principals reaccions que poden tenir lloc entre la matèria orgànica i els metalls són les següents:

- Efecte reductor.
- La reacció entre el carboni orgànic dissolt i els ions metàl·lics.
- Reaccions de complexació entre la matèria orgànica en suspensió i els ions metàl·lics.
- Reaccions entre els sediments i els ions metàl·lics.

La complexació de les substàncies húmiques amb els metalls pot afectar el destí dels metalls en sòls i aigües. L'especiació dels metalls pot veure's afectada per aquests complexos i per les reaccions d'oxidació reducció. Per exemple, les substàncies presents a la matèria orgànica del sòl poden actuar com un agent reductor en un sòl contaminat i reduir el Cr(VI) a Cr(III). El Cr(III), pel seu comportament d'àcid fort, formarà un complex estable amb els grups carboxil dels àcids húmics i la seva mobilitat es veurà limitada. Tot i això, la matèria orgànica també pot incrementar la mobilitat dels metalls tòxics, formant complexos que són estables en aigües.

Els valors de matèria orgànica observats (0.94 – 174 g·kg⁻¹) són típics de sòls minerals amb poc contingut de carboni orgànic.

2.5.2 Elements traça en sòls naturals

Amb l'objectiu de validar el procediment de digestió i anàlisi per ICP-MS es van digerir i analitzar 7 al·lquotes d'una mostra de sòl certificada NCSDC73319 (LGC Promochem). La Taula 2-4 mostra el resum d'aquesta validació.

Com es pot observar, el percentatge de recuperació per As, Be, Cd, Co, Cu, Cr, Pb, Sn, U V i Zn cau dins del rang del 70-130% marcat per la majoria de controls de qualitat. En el cas del Mo, Ni, Sb i Tl, la recuperació és lleugerament superior a 130%, fet que pot representar la presència d'interferència en el mètode d'anàlisi escollit. La concentració de Hg i Se en les mostres estava per sota del límit de detecció del mètode i no s'ha pogut avaluar la seva recuperació.

Taula 2-4. Resultats del control de qualitat del mètode analític

Element	Concentració mesurada (mg·kg ⁻¹)	Concentració certificada (mg·kg ⁻¹)	Error (%)	Recuperació (%)
As	30.3 ± 2.2	34±4	11.0	89.0
Be	2.3 ± 0.2	2.5±0.3	9.5	90.5
Cd	3.9 ± 0.7	4.3±0.4	10.1	89.9
Co	13.7 ± 1.2	14.2±1.0	3.8	96.2
Cu	19.8 ± 1.2	21±2	5.7	94.3
Cr	55.5 ± 3.5	62±4	10.6	89.4
Hg	< 0.179	0.032±0.004	-	-
Mo	2.0 ± 0.2	1.4±0.1	-41.9	141.9
Ni	32.2 ± 2.5	20.4±1.8	-58.0	158.0
Pb	118 ± 13	98±6	-20.8	120.8
Sb	1.40 ± 0.08	0.87±0.21	-55.9	155.9
Sn	6.26 ± 0.4	6.1±0.7	-2.6	102.6
Se	< 0.417	0.14±0.03	-	-
Tl	1.34 ± 0.2	1.0±0.2	-34.4	134.4
U	3.26 ± 0.4	3.3±0.4	1.2	98.8
V	96.2 ± 8.0	86±4	-11.9	111.9
Zn	552 ± 13	680±25	18.8	81.2

La Taula 2-6. Estadístics descriptius de contingut d'elements traça (mg·kg⁻¹) en sòls naturals. Nombre de mostres (*n*), mínim (*Min*), màxim (*Max*), mitjana (\bar{x}), mediana (\tilde{x}), desviació estàndard (*S*), coeficient de variances (*CV*), percentil 95 (*p*95), percentatge de no detectats (*ND*) i outliers. Taula 2-6 mostra els estadístics descriptius dels valors de concentració d'elements traça en sòls naturals observats. Tenint en compte la variabilitat natural dels sòls, aquests valors s'han comparat amb els resultats de d'altres estudis duts a terme dins del territori d'estudi a diferent escala (Taula 2-5). Així, s'han comparat els resultats amb els estudis de la concentració d'elements traça d'abast local dut a terme pel grup de Bech i col. a la zona del Baix Llobregat [25] i a la localitat de Torrelles i Sant Climent [27]; un estudi previ de característiques molt similars al present coordinat per Cortés i que cobria sòls industrialitzats de Catalunya [24]; valors mitjans de concentració d'elements traça en els sòls del conjunt d'Europa extrets de l'atlas geoquímic [28] i la mitjana de concentració d'elements traça en sòls a nivell mundial proposada per Riemann i Caritat [69].

Com es pot observar, l'ordre de magnitud dels valors obtinguts és similar als altres estudis. Les diferències observades en el cas de As i Sb segurament són degudes a les mineralitzacions presents a la part nord de Catalunya [11, 12, 70] no cobertes pels estudis anteriors. En el casos del Hg i Se, tot i que la mitjana és superior als valors obtinguts per d'altres estudis, el gran nombre de mostres amb concentracions inferiors al límit de detecció fa que el valor més representatiu de la tendència central sigui la mediana.

Amb la finalitat d'observar relacions entre la geologia subjacent i la concentració d'elements traça en sòls naturals, els resultats obtinguts s'han superposat al mapa geològic de Catalunya simplificat (Figura 2-12 a i b).

Taula 2-5. Comparació dels resultats obtinguts amb estudis de concentració d'elements traça en sòl de diferents escales geogràfiques. (mg·kg⁻¹ b.s.).

	Aquest estudi		Baix Llobregat ^a	Torrelles i Sant Climent ^b	Catalunya ^c	Europa ^d	Món ^e
	\bar{x}	\tilde{x}					
As	12.1	9.86	-	-	1.86	7.03	5
Be	1.41	1.02	-	-	-	<2.0	3
Cd	0.27	0.235	-	-	0.345	0.145	0.3
Co	10.7	10.2	-	-	-	7.78	10
Cr	27.7	18.6	76	29.2	28.6	60	80
Cu	18.4	14.7	26	22.4	21.9	13	25
Hg	0.179	0.067	-	-	0.3	0.037	0.05
Mo	1.26	1.01	-	-	1.32	0.62	1.2
Ni	21.3	19.1	31	27	17.25	18	20
Pb	22.1	19.5	30	34.2	28.73	22.6	17
Sb	1.71	1.36	-	-	-	0.6	0.5
Sn	3.11	2.58	-	-	3.93	3	4
Se	0.841	0.417 ¹	-	-	-	-	0.3
Tl	0.531	0.47	-	-	-	0.66	0.5
U	1.99	1.91	-	-	-	2.03	2.7
V	69.6	64.5	67	34.1	-	33	90
Zn	52.7	50.8	76	78.1	73.7	52	70

¹Limit de detecció

^aMedianes. Extracció amb aigua règia. [25]

^bMedianes. Extracció amb aigua règia. [27]

^cMitjanes. Extracció amb aigua règia. [24]

^dMedianes. Extracció total. [28]

^eMitjanes. Valors estimats. [69]

Tal i com es pot observar la distribució espacial de les concentracions d'elements traça comparteix característiques amb la geologia subjacent. Per exemple, comparant amb la resta de mostres, els sòls recollits a la zona dels Pirineus presenten un enriquiment en As i Sb. És coneguda la presència de mineralitzacions en les seqüències paleozoiques corresponents a aquesta zona de Catalunya que fins fa poc van ser explotades per la mineria local.

Per altra banda, s'observa una clara diferència entre les concentracions de Cr, Co, Cu, V i Zn de sòls mostrejats sobre de granitoids respecte els valors observats en mostres recollides sobre roques paleozoiques.

Així doncs, sembla que, tal i com s'esperava, existeix una estreta relació entre la distribució espacial d'elements traça en sòls naturals i la distribució espacial de la geologia subjacent observable a l'escala de treball. Amb l'objectiu d'aprofundir en el coneixament dels mecanismes que controlen la distribució d'elements traça en sòls no alterats, en apartats posteriors s'estudia aquesta relació.

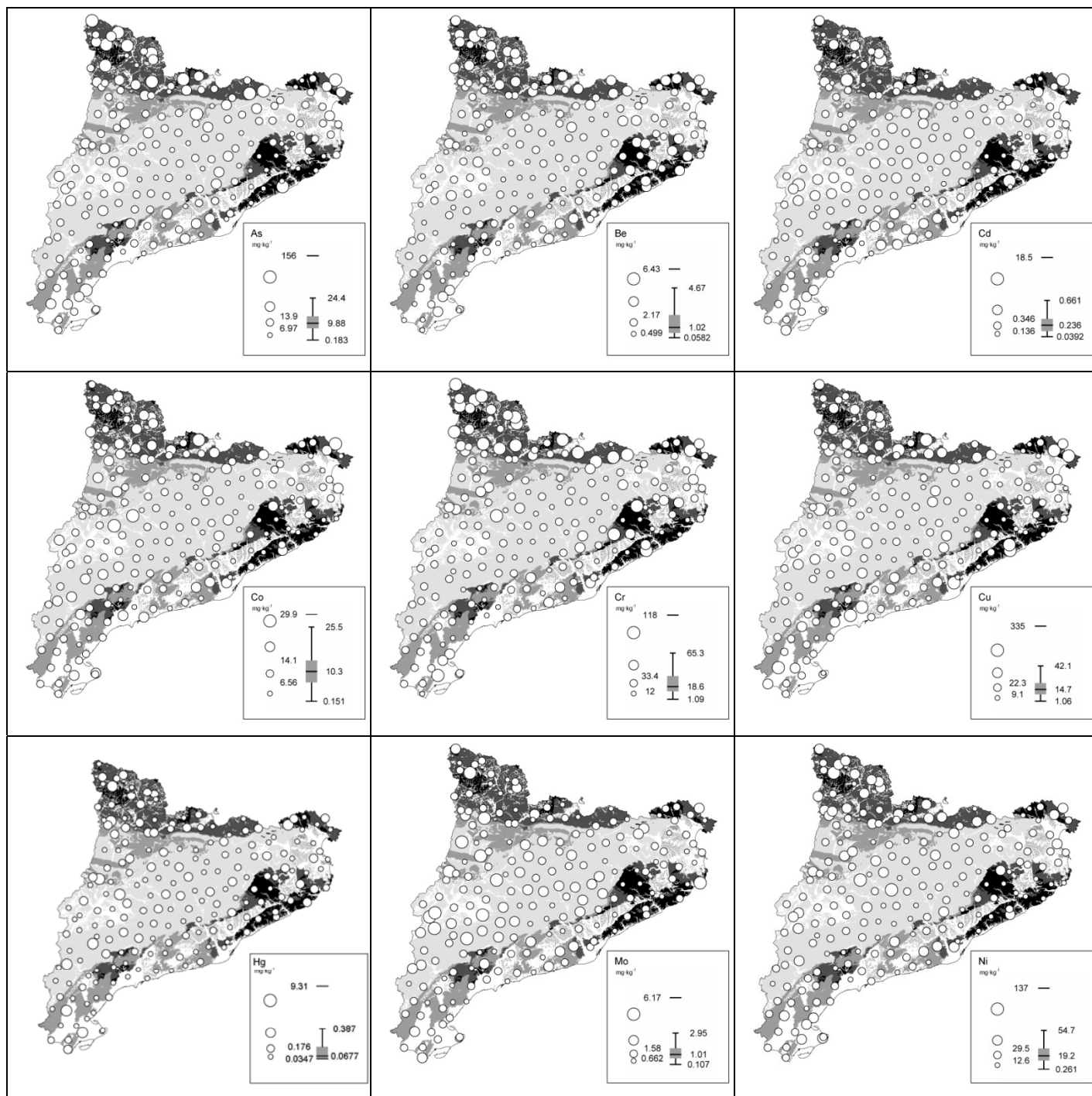


Figura 2-12a. Distribució espacial dels elements traça en sòls naturals. Els valors s'han superposat al mapa geològic de Catalunya simplificat (Figura 2-2). La selecció de classes per a les concentracions s'ha realitzat a partir de l'anàlisi del diagrama de caixes tal i com proposa Kurtz [71].

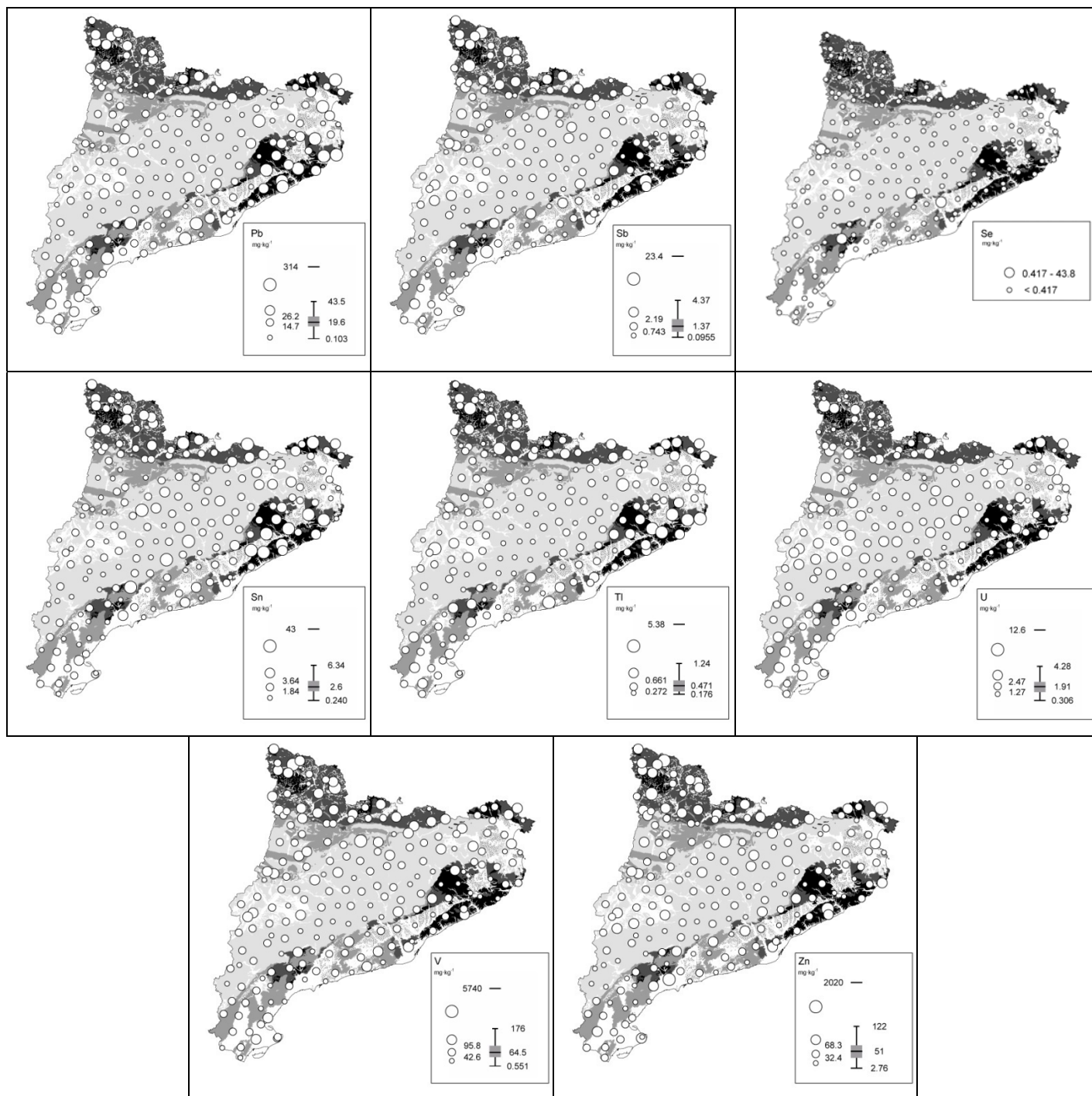


Figura 2-12b. Distribució espacial dels elements traça en sòls naturals. Els valors s'han superposat al mapa geològic de Catalunya simplificat (Figura 2-2). La selecció de classes per a les concentracions s'ha realitzat a partir de l'anàlisi del diagrama de caixes tal i com proposa Kurlz [71].

2.5.3 Valors anòmals i ajust a distribucions

Amb l'objectiu de detectar possibles outliers o valors anòmals dins de cada variable, abans de l'anàlisi estadístic, els valors amb una distància superior al 25% amb el valor previ es van investigar. La decisió d'excloure un valor del conjunt de les dades es va prendre amb l'ajut de la informació recollida durant el mostreig, la cartografia disponible i diagrames de distribució de les dades (histogrames, diagrames de probabilitat acumulada i diagrames de caixes) juntament amb la informació geològica de l'entorn de cada mostra.

Com es pot observar, hi ha alguns resultats per sota del límit de detecció del mètode utilitzat. Aquestes dades solen ser descrites com a "no-detectats" (ND) i quan això passa s'indica que la concentració es troba per sota del límit de detecció corresponent. En les analítiques on s'obtenen valors no-detectats la concentració de l'analit és desconeguda tot i que es troba entre zero i el límit de detecció. Les dades que inclouen detectats i no-detectats se solen descriure com a dades censurades en la literatura estadística.

Per tractar les dades situades per sota dels límits de detecció s'han seguit el procediments recomanats per la EPA [72] escollits en funció del percentatge de valors no detectats. Pels elements que els valors per sota del límit de detecció constitueixen un 15% o menys del total de resultats (As, Be, Cd, Co, Mo, Pb, Sb i Tl) s'han substituït els valors no-detectats per la meitat del límit de detecció.

Taula 2-6. Estadístics descriptius de contingut d'elements traça ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en sòls naturals. Nombre de mostres (n), mínim (Min), màxim (Max), mitjana (\bar{x}), mediana (\tilde{x}), desviació estàndard (S), coeficient de varianza (CV), percentil 95 ($p95$), percentatge de no detectats (ND) i outliers.

	n	Min	Max	\bar{x}	\tilde{x}	S	$p95$	$\%ND$	Outliers
As	200	0.183	76.3	12.1	9.86	10.7	30.5	0.7	1
Be	201	0.058	6.43	1.41	1.02	1.16	3.59	3.8	0
Cd	200	0.0392	2.95	0.27	0.235	0.264	0.531	0.7	1
Co	201	0.151	29.9	10.7	10.2	5.86	21.1	0.7	0
Cr	201	1.09	118	27.7	18.6	24.4	83.6	0.0	0
Cu	200	1.06	114	18.4	14.7	15.5	42.6	0.0	1
Hg	200	0.034	3.5	0.179	0.067	0.448	0.334	26.6	1
Mo	201	0.107	6.17	1.26	1.01	0.972	3.07	0.7	0
Ni	200	0.261	60.3	21.3	19.1	13.1	47.7	0.0	1
Pb	199	0.103	72.7	22.1	19.5	12.3	46.7	0.3	2
Sb	199	0.095	10.5	1.71	1.36	1.49	5.31	1.4	2
Sn	200	0.24	16.5	3.11	2.58	2.24	7.69	0.0	1
Se	201	0.417	43.7	0.841	0.417	3.42	0.417	96.2	0
Tl	200	0.176	2.26	0.531	0.47	0.354	1.2	7.6	1
U	200	0.306	5.01	1.99	1.91	1	3.88	0.7	1
V	200	0.551	208	69.6	64.5	37.6	135	0.0	1
Zn	199	2.76	201	52.7	50.8	28.9	95.9	0.0	2

¹Límit de detecció

El Hg presenta més del 15% dels valors per sota del límit de detecció. L'experiència adquirida en l'anàlisi de Hg mitjançant la tècnica ICP-MS i la bibliografia disponible indiquen que bona part de les mostres analitzades contenen concentracions de Hg extremadament baixes. El fet que les dades per sobre del límit de detecció no presentin una distribució normal ni lognormal dificulta l'aplicació dels mètodes de substitució recomanats [72]. És per això que, tot i ser un procediment vàlid però no estricte, també es va optar per l'opció conservativa consistent en substituir els valors no detectats per la meitat del límit de detecció.

Pel Se s'han trobat més d'un 95% de no detectats. En casos en que més del 50% de les mostres analitzades la utilització de mètodes de substitució no aporta resultats estadístics fiables, s'ha d'optar per utilitzar la metodologia de tests de proporcions o percentils si es volen analitzar els resultats.

Les dades analítiques, especialment els paràmetres associats a valors ambientals, sovint es presenten en pautes naturals que es poden considerar una distribució de valors. En la majoria dels casos els valors solen agrupar-se al voltant d'un valor de la tendència com la mediana o la mitjana. Aquestes distribucions naturals es poden representar mitjançant distribucions estadístiques. Les funcions de distribució d'ús més generalitzat solen ser la normal i la lognormal. Tot i que alguns autors consideren que les dades geoquímiques no es poden explicar mitjançant distribucions normals o lognormals [73], la majoria de tècniques estadístiques assumeixen alguna d'aquestes dues distribucions [74]. Amb l'objectiu d'aprofundir en el comportament de les concentracions d'elements traça en els sòls catalans i per calcular els valors de fons i referència, s'ha estudiat la distribució estadística de les dades. Gràficament s'han utilitzat els diagrames de probabilitat acumulada (Figura

2-13) i numèricament s'ha utilitzat el test de Kolmogorov-Smirnov [75] amb un nivell de significança del 0.05 .

El test de Kolmogorov-Smirnov compara les dades amb una distribució normal de mitjana i desviació estàndard igual a les dades i permet determinar amb un nivell de significança determinat, si la hipòtesis nul·la d'igualtat de les distribucions és vàlida o, contràriament, es pot rebutjar. Aquesta metodologia es va aplicar a les dades originals i a les dades transformades mitjançant la funció logaritme.

La Taula 2-7 mostra els valors p resultants d'aplicar el test de Kolmogorov-Smirnov a les dades de concentració d'elements traça en sòls naturals de la regió d'estudi. Estadísticament, el valor p descriu la probabilitat d'obtenir un valor com l'observat o més extrem en el cas de què la hipòtesi nul·la sigui certa. En el nostre cas, la hipòtesi de normalitat o lognormalitat de les dades es rebutjava quan el valor p és inferior al nivell de significança 0.05.

Taula 2-7. Valors p resultats del test Kolmogorov-Smirnov aplicat a les dades originals i log-transformades de concentració d'elements traça en sòls naturals de Catalunya. En negreta els casos on la hipòtesis de normalitat no pot ser descartada.

	Dades originals	Dades log-transformades
<i>As</i>	0.000	0.002
<i>Be</i>	0.000	0.567
<i>Cd</i>	0.000	0.033
<i>Co</i>	0.461	0.009
<i>Cr</i>	0.000	0.173
<i>Cu</i>	0.000	0.722
<i>Hg</i>	0.000	0.000
<i>Mo</i>	0.000	0.421
<i>Ni</i>	0.045	0.000
<i>Pb</i>	0.001	0.004
<i>Sb</i>	0.000	0.327
<i>Se</i>	0.000	0.000
<i>Sn</i>	0.000	0.208
<i>Tl</i>	0.000	0.094
<i>U</i>	0.023	0.038
<i>V</i>	0.335	0.000
<i>Zn</i>	0.275	0.004

Com es pot observar, només en el cas del Co, V i Zn es pot assumir una distribució normal de les dades mentre que el Be, Cr, Cu, Mo, Sb, Sn, Tl i U presenten una distribució log-normal. La distribució de la concentració de As, Cd, Ni i Pb no es pot descriure amb la distribució normal ni amb les dades originals ni aplicant la transformació logarítmica.

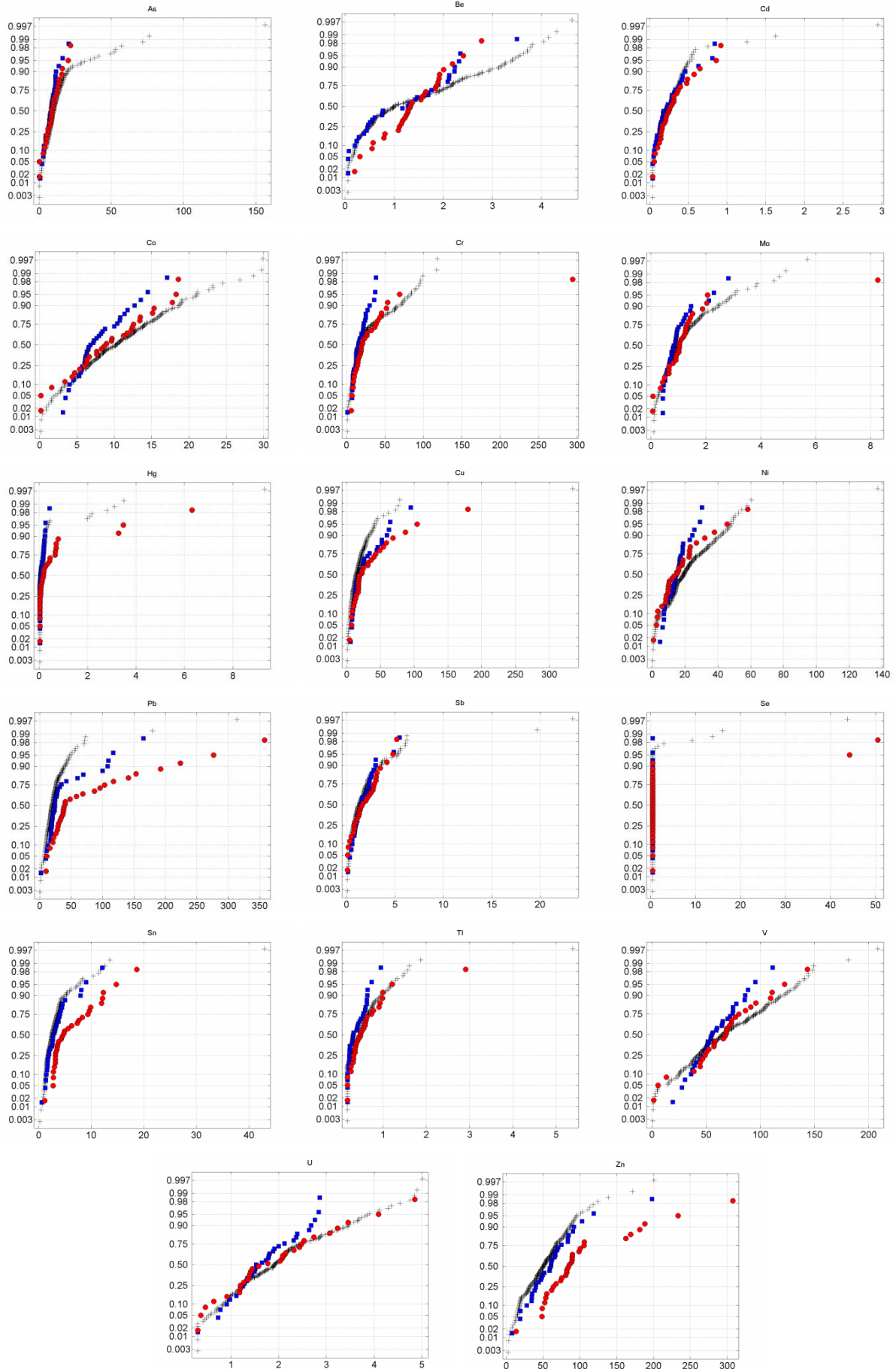


Figura 2-13. Diagrames de probabilitat acumulada de la concentració elements traça en sòls naturals (+), urbans (cercles vermells) i industrials (quadrats blaus).

2.5.4 Càlcul de valors de fons i referència d'elements traça en sòls de Catalunya

El terme fons geoquímic ha adquirit una rellevança important al llarg dels últims anys degut a l'increment de la consciència social sobre el risc d'alliberament de substàncies contaminants al medi. Tot i que des d'un punt de vista geoquímic el concepte fons es defineix com a absència d'anomalies [76], les ciències ambientals associen aquest concepte a l'origen de les substàncies en el medi. En el cas dels elements traça i amb l'objectiu de discernir entre allò que és present al medi de forma natural i les substàncies que són introduïdes com a conseqüència de l'activitat antropogènica, és necessari definir valors llindar per facilitar la presa de decisions administratives. Tot i això, la complexitat de diferenciar entre la concentració d'elements traça present al sòl de forma natural procedent de la roca mare i aquella que és objecte de contaminació, la definició de valors de fons és objecte d'àmplia discussió a la literatura [4,6,10,76].

Alguns autors [77,78] promouen l'ús de factors d'enriquiment (EF) per a diferenciar entre els fons natural i la contaminació. Aquests es basen en la relació entre l'element en consideració i un element de referència a la mostra i la seva relació a l'escorça terrestre:

$$EF = \frac{[E]_{mostra} / [X]_{mostra}}{[E]_{escorça} / [X]_{escorça}} \quad (2.1)$$

On $[E]_{mostra}$ i $[X]_{mostra}$ són les concentracions a la mostra de l'element en consideració i l'element de referència a la mostra respectivament i $[E]_{escorça}$ i $[X]_{escorça}$ són les concentracions a l'escorça terrestre. D'aquesta manera, suposant que l'element de referència només és present en el medi com a resultat de processos naturals, es podria avaluar la presència d'origen antropogènic de l'element a considerar. Tot i això, Reimann i Caritat [5] posen en evidència les mancances d'aquest mètode: la variabilitat de composició de la roca mare comparada amb l'escorça terrestre, el fraccionament natural dels elements en els processos propers a la superfície, la diferent solubilitat dels minerals i la influència dels processos biològics en la distribució dels elements traça en el sòl. Els mateixos autors conclouen que els estudis de la distribució regional dels elements traça proporcionen una millor estimació de l'extensió i impacte de la contaminació en el sòl [4].

En el present estudi, s'han determinat els valors de fons i referència dels elements traça en sòl de Catalunya a partir de la seva distribució territorial. La utilització de tècniques SIG ha permès excloure aquelles zones potencialment afectades per contaminació directa de les naturals. Tot i això, l'efecte de la contaminació difosa sobre el global del territori impedeix obtenir mostres no influenciades per l'activitat humana. És per això que en aquest estudi, seguint l'exemple de d'altres regions (p.e. [42]), s'han definit els valors de fons i referència com un terme estadístic resultant del mostreig i anàlisi de mostres provinents de zones amb una mínima probabilitat de contaminació.

Així doncs, s'ha definit el valor de fons (V_f), com el lliandar superior de l'estimador de la tendència central de les dades. És a dir, un valor del qual la probabilitat de ser superat per una mostra procedent de zones no afectades per la contaminació antropogènica és inferior o igual al 0.5. El valor de fons vol ser un valor indicatiu de la concentració d'elements traça en els sòls de Catalunya, i no es pot considerar com un valor lliandar, per sobre del qual es pot afirmar que el sòl mostra signes de contaminació.

El valor de referència s'ha definit com una mesura de la concentració superior d'elements traça en sòls teòricament no contaminats. Aquest valor es pot entendre com la concentració límit la superació del qual pot ser indicativa de contaminació. Tot i això, per obtenir conclusions sòlides respecte l'origen de valors superiors al valor de referència, s'han de dur a terme estudis de les característiques climatològiques, litològiques i pedològiques del sòl. De la mateixa manera, aquells sòls que presentin valors inferiors al valor de referència no es poden considerar lliures de contaminació.

Donat que la concentració d'algun grup de dades corresponents als elements, així com la seva transformació logarítmica, no s'ajusta a la distribució normal, ha calgut recórrer a l'estadística no-paramètrica; sense ajustar les dades empíriques a cap distribució de freqüències teòrica; per tal de determinar els nivells de fons. El càlcul d'interval estadístics lliures de distribució no requereix l'assumpció d'una distribució particular.

Així doncs, per garantir que el valor del nivell de fons determinat sigui representatiu del nivell de fons real, és necessari garantir amb un elevat grau de confiança (95%) que el valor determinat és inferior al valor real de la distribució mitjançant un interval de confiança.

En el cas de les dades que segueixen una distribució normal (Co, V i Zn), la mitjana aritmètica es pot considerar un valor indicatiu de la tendència central de les dades. En aquest cas, l'interval superior (V_f) del 100(1- α)% de confiança per la mitjana real ($\tilde{\mu}$) de la distribució es pot calcular utilitzant la coneguda fórmula de la t-Student [79]:

$$V_f = \bar{x} + t_{(1-\alpha, n-1)} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2.2)$$

On \bar{x} és la mitjana aritmètica de les dades, $t_{(1-\alpha, n-1)}$ és la funció t-Student, s la desviació estàndard i n el nombre de dades. En el nostre cas, s'ha calculat l'estimador de la mitjana real de la distribució de les dades amb un interval de confiança del 95%.

El càlcul d'interval de confiança per la mitjana de la distribució lognormal ha estat àmpliament discutit a la literatura [80,81]. Sovint es calculen els interval de confiança per la mitjana de la distribució lognormal a partir de les dades originals transformades mitjançant la funció logaritme i transformant els valors obtinguts a l'escala original mitjançant la funció antilogaritme, d'aquestes dades i

transformant el valor obtingut a l'escala original mitjançant la funció antilogaritme. Tot i això, aquest mètode porta al càlcul d'interval de confiança per a la mediana de les dades originals enlloc de fer-ho per a la mitjana. Això és degut al fet que la mitjana de les dades originals correspon a:

$$\mu = e^{(\mu_{\log} + \frac{\sigma_{\log}}{2})} \quad (2.3)$$

On μ_{\log} i σ_{\log} corresponen, respectivament, a la mitjana i la desviació estàndard de les dades log-transformades [82].

Així doncs, en aquells casos en que la hipòtesi de normalitat s'ha rebutjat però no la de normalitat de les dades log-transformades (Be, Cr, Cu, Mo, Sb, Sn, Tl i U), s'ha assimilat el valor de fons a l'interval superior del 95% de confiança per la mediana de les dades. El càlcul d'aquest valor s'ha realitzat transformant les dades mitjançant la funció logaritme, calculant l'interval superior de la mitjana mitjançant l'equació (2.2) i transformant el valor calculat a l'escala original mitjançant la funció antilogaritme.

Per aquelles dades de les quals s'ha rebutjat la hipòtesi de normalitat i de lognormalitat, s'han calculat els valors de fons mitjançant tècniques no paramètriques. El valor de fons s'ha assimilat a l'interval superior amb un 95% de confiança per al percentil 50è (mediana) de les dades originals. Aquest valor s'ha calculat, d'acord amb Hahn i Meeker [79], com el valor número u de les dades ordenades de forma descendent on u és l'enter més petit que compleix:

$$B_{(u-1;n;0.5)} \geq 0.95 \quad (2.4)$$

On $B_{(u-1;n;0.5)}$ és la funció binomial avaluada a $u-1$.

Per al càlcul dels valors de referència (V_r), s'ha seguit una metodologia similar que l'emprada per calcular els valors de fons. Aquests s'han calculat com l'interval superior del percentil 95 amb un grau de confiança del 95%. En el cas d'una distribució normal de les mostres:

$$V_r = \bar{x} + g_{(0.95,n-1)} \quad (2.5)$$

on $g_{(0.95,n-1)}$ és el valor interpolat dels factors proposats per Odeh i Owen [83].

En aquells casos que s'ha pogut assumir una distribució lognormal de les dades, els valors s'han calculat de forma anàloga transformant prèviament les dades mitjançant la funció logarítmica. Per al cas d'aquells elements traça que no presentaven una distribució normal o lognormal, els valors de

referència s'han escollit com el valor número u de les dades ordenades on u és l'enter més petit que compleix:

$$B_{(u-1;n;0.95)} \geq 0.95 \quad (2.6)$$

La Taula 2-8 mostra els resultats dels nivells de fons i referència per a elements traça en sòls de Catalunya.

Taula 2-9. Nivells de fons i referència per a elements traça en sòls superficials de Catalunya

	Nivells de fons (mg·kg ⁻¹)	Nivells de referència (mg·kg ⁻¹)
As	10.4	49.5
Be	1.28	3.81
Cd	0.261	0.570
Co	11.4	19.4
Cr	21.6	71.0
Cu	15.4	43.3
Hg	0.11	1.99
Mo	1.08	2.89
Ni	20.7	49.6
Pb	21.7	55.5
Sb	1.36	4.33
Se	0.417 ¹	0.417 ¹
Sn	2.79	6.08
Tl	0.472	1.08
U	2.03	4.36
V	74.2	125.6
Zn	56.1	95.3

¹Límit de detecció

Com es pot observar, la concentració de Se en sòls naturals és tan baixa, que és la pròpia tècnica instrumental la que determina el nivell de fons. Segurament, tenint en compte la definició utilitzada en aquest estudi, el nivell de fons d'aquests dos elements traça en sòls de Catalunya és inferior al proposat.

2.5.5 Elements traça en sòls urbans i industrials

La literatura presenta nombrosos estudis dedicats a estudiar la contaminació del sòl per elements traça en ambients urbans (p.e. [84-86]) i industrials (p.e. [87,88]). A continuació es mostren els resultats de sòls obtinguts en zones urbanes (Taula 2-10) i industrials (Taula 2-11).

Taula 2-10. Estadístics descriptius dels resultats dels paràmetres químics i la concentració d'elements traça en mostres de sòls en zones urbanes

		Urbans						
		Min	Max	\bar{x}	\tilde{x}	S	p95	%ND
<i>pH</i>	-	4.9	8	7.6	7.7	0.56	8.0	-
<i>Pèrdua pes a 104 °C</i>	%	0.39	6.41	2.66	2.46	1.52	4.67	0.0
<i>Carbonats</i>	%	0.5	44.1	16.2	12.5	12.1	42.8	3.3
<i>Matèria Orgànica</i>	g·kg ⁻¹	8.96	90.5	33.4	30	20.5	86.4	0.0
<i>CBC</i>	cmol·kg ⁻¹	9.26	30.5	16.9	16.3	4.82	30.3	0.0
<i>As</i>	mg·kg ⁻¹	0.245	21.8	9.47	8.82	5.09	20.1	0.0
<i>Be</i>	mg·kg ⁻¹	0.192	2.78	1.4	1.33	0.6	2.41	0.0
<i>Cd</i>	mg·kg ⁻¹	0.041	0.92	0.303	0.251	0.218	0.861	6.7
<i>Co</i>	mg·kg ⁻¹	0.145	18.6	9.25	8.78	5.08	18.3	0.0
<i>Cr</i>	mg·kg ⁻¹	6.21	295	34.1	19.9	51.7	68.9	0.0
<i>Cu</i>	mg·kg ⁻¹	4.03	180	35.1	20.7	36.5	104	0.0
<i>Hg</i>	mg·kg ⁻¹	0.03	6.31	0.659	0.175	1.35	3.48	20.0
<i>Mo</i>	mg·kg ⁻¹	0.066	8.27	1.27	1.04	1.41	2.07	3.3
<i>Ni</i>	mg·kg ⁻¹	0.774	58.2	17	14.4	13	45.6	3.3
<i>Pb</i>	mg·kg ⁻¹	9.76	358	80.4	39.3	84.7	277	0.0
<i>Sb</i>	mg·kg ⁻¹	0.107	5.2	1.95	1.63	1.37	4.79	0.0
<i>Sn</i>	mg·kg ⁻¹	1.16	18.6	6.41	4.64	4.23	14.8	0.0
<i>Se</i>	mg·kg ⁻¹	0.417	50.5	3.55	0.417	11.9	44.3	93.3
<i>Tl</i>	mg·kg ⁻¹	0.176	2.91	0.605	0.481	0.512	1.21	10.0
<i>U</i>	mg·kg ⁻¹	0.306	4.85	1.91	1.68	1.08	4.09	3.3
<i>V</i>	mg·kg ⁻¹	1.58	143	66.4	68.1	31.7	122	0.0
<i>Zn</i>	mg·kg ⁻¹	13.5	308	101	85	61.6	233	0.0

Taula 2-11. Estadístics descriptius dels resultats dels paràmetres químics i la concentració d'elements traça en mostres de sòls en zones industrials

		Industrials						
		Min	Max	\bar{x}	\tilde{x}	S	p95	%ND
<i>pH</i>	-	6.3	8.6	7.7	7.7	0.37	8	-
<i>Pèrdua pes a 104 °C</i>	%	0.47	6.7	2.5	2.2	1.7	6.4	0
<i>Carbonats</i>	%	0.5	68	21	19	17	55	6.6
<i>Matèria Orgànica</i>	g·kg ⁻¹	13.1	57	28	25.7	10.6	48.5	0
<i>CBC</i>	cmol·kg ⁻¹	7.08	26.3	12.8	12.7	3.48	18.8	0
<i>As</i>	mg·kg ⁻¹	0.834	20.5	8.25	8.28	3.96	15.5	0.0
<i>Be</i>	mg·kg ⁻¹	0.058	3.5	1.21	1.28	0.86	2.34	5.7
<i>Cd</i>	mg·kg ⁻¹	0.0392	0.84	0.254	0.181	0.198	0.766	5.7
<i>Co</i>	mg·kg ⁻¹	3.11	17.1	7.88	6.81	3.3	14.2	0.0
<i>Cr</i>	mg·kg ⁻¹	1.18	38.2	17.4	15.3	9	37	0.0
<i>Cu</i>	mg·kg ⁻¹	5.59	95	26.4	18.6	20.7	64	0.0
<i>Hg</i>	mg·kg ⁻¹	0.035	0.436	0.109	0.062	0.096	0.265	34.3
<i>Mo</i>	mg·kg ⁻¹	0.437	2.83	0.968	0.838	0.53	2.25	0.0
<i>Ni</i>	mg·kg ⁻¹	4.85	30.4	15.1	14.8	6.17	28.3	0.0
<i>Pb</i>	mg·kg ⁻¹	1.9	165	38.2	23.8	37	115	0.0
<i>Sb</i>	mg·kg ⁻¹	0.148	5.49	1.76	1.46	1.16	4.41	0.0
<i>Sn</i>	mg·kg ⁻¹	0.582	12.1	3.52	2.75	2.43	8.79	0.0
<i>Se</i>	mg·kg ⁻¹	0.417	0.417	0.417	0.417	0	0.417	100
<i>Tl</i>	mg·kg ⁻¹	0.176	0.949	0.386	0.315	0.196	0.712	11.4
<i>U</i>	mg·kg ⁻¹	0.306	2.86	1.68	1.53	0.64	2.82	2.9
<i>V</i>	mg·kg ⁻¹	19.2	111	59.1	55.2	20.2	93.6	0.0
<i>Zn</i>	mg·kg ⁻¹	8.19	198	62.1	60.5	34	115	0.0

Com es pot observar, els resultats de paràmetres químics analitzats cauen dins el mateix rang observat per a les mostres naturals. Aquest resultat és d'esperar si tenim en compte la gran variabilitat observada en les mostres naturals. D'altra banda, la naturalesa intrínseca d'aquests paràmetres i la presa de mostres en zones visualment no alterades, fa que l'activitat antropogènica no directa sobre el sòl tingui poca o nul·la influència sobre els valors dels paràmetres analitzats.

Pel que fa referència als resultats d'elements traça, la Figura 2-14 compara els valors dels estadístics descriptius obtinguts amb els obtinguts per els sòls recollits en zones naturals.

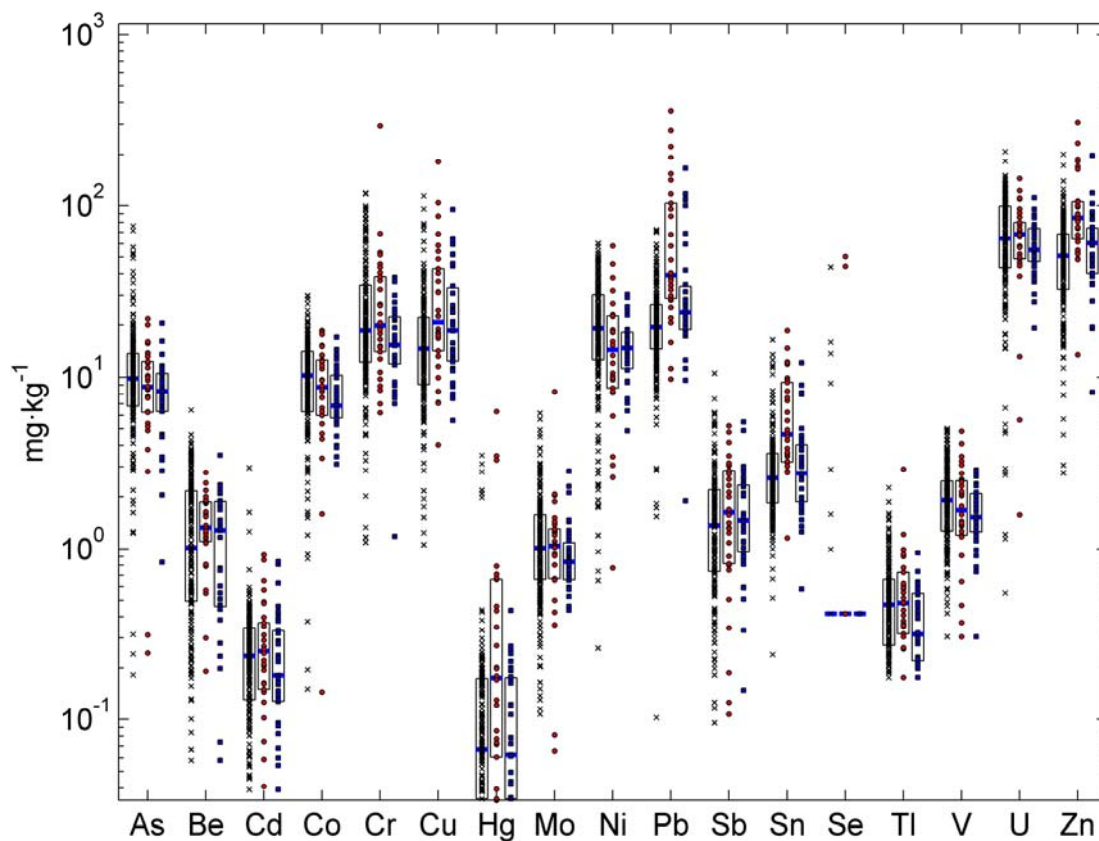


Figura 2-14. Diagrama de caixes de la distribució dels valors d'elements traça en sòls recollits en zones naturals (x), urbanes (cercles vermells) i industrials (quadrats blaus). Les caixes estan centrades al valor promig i els seus límits representen els percentils 25 i 75. La línia blava correspon al valor de la mediana.

Com s'observa, la majoria d'elements traça, amb l'excepció del Pb i el Sn, presenta una distribució de concentracions similar en el tres usos del sòl estudiats. Els valors de la tendència central són força semblants en els tres usos del sòl (Taula 2-10 i Taula 2-11 i Figura 2-14) i, tot i que pot ser present, no s'observa una alteració genèrica del territori en relació amb l'ús del sòl i les activitats antropogèniques. Els gràfics de probabilitat acumulada també presenten formes similars per als tres usos del sòl (Figura 2-13).

D'altra banda, les mostres recollides en ambients urbans presenten valors de concentració de Pb lleugerament més elevats (mediana 39.4 mg·kg⁻¹) que les recollides en zones naturals (mediana 19.5 mg·kg⁻¹) i industrials (mediana 23.8 mg·kg⁻¹). Els diagrames de probabilitat acumulada (Figura 2-13) i

de caixes (Figura 2-14) també mostren una distribució amb concentracions més elevades en el cas de les mostres de sòl urbanes. Al diagrama de probabilitat acumulada es poden observar dues distribucions clarament diferenciades (canvi de pendent) en el cas de les mostres urbanes. Les mostres industrials també es desvien, tot i que en menor grau, de la tendència marcada per les mostres naturals.

Tenint en compte l'absència d'un enriquiment conegut de Pb en la geologia subjacent i l'elevada proporció de vehicles per habitant de la regió (propera a la del Regne Unit i França [89]), els gasos de combustió dels vehicles són la causa més probable d'aquest enriquiment. L'acumulació de Pb en sòls situats en zones amb alta densitat de trànsit ha estat àmpliament estudiada en nombrosos estudis (p.e. [90-93]). Tot i la prohibició de l'ús del Pb en combustibles des de l'any 2001, la seva presència en els sòls urbans degut al seu ús històric és encara significant. En un estudi sobre el contingut d'elements traça en partícules atmosfèriques recollides en ambients urbans Moreno et al. [94] apunten també al trànsit com la principal font de Pb en les partícules atmosfèriques dels ambients urbans de sis ciutats espanyoles (entre elles Barcelona i Tarragona). Des de l'inici seu ús com a additiu en la gasolina, la deposició atmosfèrica ha suposat, generalment, la major entrada de Pb en el cicle biogeoquímic. Al sòl, el Pb depositat es queda retintut a les capes superficials degut a la seva poca mobilitat i gran afinitat amb la matèria orgànica. Essencialment, és probable que el Pb procedent de les emissions de vehicles s'hagi acumulat en l'horitzó més superficial essent aquesta la causa més probable de l'enriquiment observat en els sòls urbans [90].

L'Sn també presenta cert enriquiment en els sòls urbans (mediana $4.64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) respecte els sòls naturals (mediana $3.11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) i industrials (mediana $2.75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Els diagrames de distribució acumulada i de caixes també mostren diferències en la distribució d'aquest element traça en els sòls urbans. La literatura descriu diferents vies d'emissió de Sn a l'ambient, tals com la combustió de carbó i fusta, la incineració de residus o les aigües residuals [69,90,95]. No obstant, les dades obtingudes no permeten considerar cap d'aquests processos com a factor dominant de la presència de Sn en sòls urbans i, segurament, la influència combinada de les diverses fonts de Sn és la causa de l'enriquiment observat en els sòls mostrejats. Per elucidar els mecanismes que controlen les fonts de Sn en zones urbanes, calen estudis posteriors que incloguin diversos punts de mostreig dins del mateix àmbit urbà i identificar les possibles fonts de contaminació en cada zona concreta.

2.5.6 Mobilitat d'elements traça en sòls naturals. Extracció seqüencial.

Molt nombrosos són els estudis presents a la literatura que intenten avaluar el grau de mobilitat dels diferents elements traça en el sòl (p.e. [96-98]). Actualment, hi ha un buit de coneixement sobre l'especiació química i els mecanismes que controlen la mobilitat de la majoria d'elements traça en el sòl. Tot i que amb les bases de dades termodinàmiques actuals es poden arribar a predir les espècies predominants en funció de les condicions químiques d'alguns elements traça en el sòl [99-101] i la mobilitat d'aquestes, la complexa mescla de fases que forma el sòl obliga a la utilització de tècniques

avançades per a l'estudi in-situ de les formes químiques que presenta un element al sòl. Tècniques com l'espectroscopia d'absorció de raigs-X (XAS) o la micro-difracció de raigs-X (μ -XRD), que només són disponibles a grans infraestructures de llum sincrotró, permeten estudiar l'entorn atòmic i les fases minerals en què es presenta un element en el sòl i són el primer pas per avançar en la determinació de constants termodinàmiques.

Tot i això, la necessitat d'estudiar l'impacte dels elements traça sobre la salut humana i els ecosistemes, ha fet que la predicció del comportament i dels elements traça en el sòl s'hagi estudiat de forma més empírica en mostres concretes i sense aprofundir en els mecanismes i reaccions químiques que controlen aquest comportament. Aquests tipus d'estudis inclouen la determinació de coeficients de partició, isoterms de sorció i quantitats extraïbles d'elements traça mitjançant l'utilització de procediments d'extraccions seqüencials. Tot i que el fet d'utilitzar procediments genèrics que sovint engloben més d'un mecanisme no permet l'extrapolació dels resultats a condicions molt diferents de les presents en l'estudi (pH, temperatura, força iònica, concentració de d'altres elements, etc.), si que constitueixen una primera estimació molt valuosa per al posterior anàlisi de l'impacte d'aquests contaminants.

Genèricament i seguint amb l'aproximació anterior, es pot considerar que els elements traça es poden trobar en el sòl en una o vàries de les següents formes [102]:

- 1) Dissolts en la solució del sòl
- 2) Ocupant llocs d'intercanvi en constituents inorgànics del sòl
- 3) Específicament adsorbits en constituents inorgànics del sòl
- 4) Associats amb matèria orgànica insoluble del sòl
- 5) Precipitats en forma de sòlids purs o mesclats
- 6) Presents a l'estructura de minerals secundaris
- 7) Presents a l'estructura de minerals primaris

Per a la quantificació de l'associació dels elements traça amb cadascuna d'aquestes fases s'utilitzen els anomenats procediments d'extracció en diferents etapes, també coneguts com procediments d'extracció seqüencial. Breument, en aquests procediments, la mostra es tracta amb una successió d'agents extractants d'agressivitat creixent utilitzats en diverses etapes, que pretenen extreure exclusivament els elements traça associats a una o vàries de les fases anteriors.

El mètode utilitzat en el present estudi divideix el contingut total del sòl en un determinat element traça en les següents fases:

- I. Bescanviable
- II. Carbonats
- III. Òxids de Fe i Mn
- IV. Matèria orgànica

V. Residual

Degut a la complexitat del mètode, s'ha restringit la seva aplicació a 3 mostres de sòl ubicades en zones no alterades, 3 en zones urbanes i 3 situades en zones industrials. La Taula 2-12 presenta els resultats dels paràmetres físico-químics analitzats a les mostres. La Figura 2-15 mostra els resultats per element de les extraccions realitzades. Degut a les baixes concentracions totals de Se i Hg en les mostres analitzades, es va decidir ometre aquests elements de l'anàlisi de les extraccions.

Taula 2-13. Caracterització físico-química de les mostres utilitzades per a l'extracció seqüencial

	pH	Pèrdua a 104 °C	Carbonats	Matèria Orgànica	CBC
	-	%	%	g·kg ⁻¹	cmol·kg ⁻¹
<i>N1</i>	7.8	13.7	24.1	107.0	21.1
<i>N2</i>	8.0	4.50	39.9	38.6	10.5
<i>N3</i>	7.6	7.41	4.4	66.5	25.6
<i>C1</i>	7.7	2.20	17.1	20.0	17.4
<i>C2</i>	7.8	1.05	9.1	21.6	16.6
<i>C3</i>	7.2	2.30	6.0	20.8	10.5
<i>P1</i>	7.8	2.89	57.9	29.8	11.9
<i>P2</i>	7.7	2.18	6.3	31.0	14.6
<i>P3</i>	7.7	2.30	13.9	38.5	16.0

Un dels grans inconvenients de les metodologies d'extracció seqüencial és la baixa recuperació dels elements a estudiar. La pèrdua de matèria durant les diferents extraccions juntament amb la poca selectivitat dels reactius i la re-absorció de les fases, fa que sovint aquests mètodes siguin questionats [65]. En el present estudi, la suma de les concentracions observades a les diferents fraccions és inferior a la concentració observada durant l'anàlisi de la mostra mitjançant el procediment convencional, fet que dificulta la interpretació quantitativa de les dades. Només en el cas del Ni, Sb, Sn i V les recuperacions mitjes superen el 70%. En la resta d'elements, les recuperacions oscil·len entre el 30 i el 70%. No obstant això, els resultats es poden interpretar de forma qualitativa com una aproximació per conèixer l'afinitat dels elements estudiats amb les fases del sòl.

A grans trets, no s'observen diferències en la distribució en les diferents fraccions dels elements traça entre sòls de diferents usos (natural, urbà i industrial). Tot i això, la fracció majoritària de bona part dels elements és, en les mostres estudiades, la fracció residual. Això pot ser indicatiu d'un origen geogènic dels elements, especialment en el cas del Sb, Sn, Tl i V, i indica una molt baixa mobilitat d'aquests elements entre els diferents compartiments ambientals. D'altra banda, els òxids de Fe i Mn també juguen un paper important en la mobilitat dels elements traça en els sòls estudiats. La gran capacitat de sorció d'aquests minerals fa que retenguin bona part dels elements traça, dificultant la biodisponibilitat i impeding-ne l'accés a les aigües subterrànies.

Més del 95% de Sn es presenta en la fase residual en totes les mostres. Estudis anteriors ja han observat una predominància de Sn en les fases residuals. Els elements traça associats a les fraccions residuals, probablement es troben incorporats en aluminosilicats i tenen poques possibilitats de ser

mobilitzats [103]. El fet que les concentracions en les fases més accessibles siguin relativament baixes, fa que aquests elements no representin una amenaça per l'entorn. Tot i que la fracció residual segueix sent predominant, una petita part del V també es troba a la fracció bescanviable. Tot i això la toxicitat d'aquest element traça és relativament baixa i aquesta fracció mòbil no suposa un problema ambiental greu.

Un cas similar és el de l'Sb. Amb l'excepció d'una mostra en què l'Sb es presenta uniformement distribuït en les tres fases menys accessibles, més del 70% de l'Sb es troba en la fracció residual. Entre un 4% i un 7% es troba en la fracció de la matèria orgànica, mentre que la fracció dels òxids de Fe i Mn presenta entre un 5% i un 10% del total de l'Sb. Tot i que no es té un coneixement exhaustiu dels mecanismes que governen la mobilitat d'Sb en sòls i sediments, els pocs estudis disponibles observen una disminució de la concentració de Sb amb la profunditat [104]. Probablement, la major part de l'antimoni en els sòls estudiats estigui en forma d'òxids relativament immòbils tot i que la gran afinitat dels òxids de Fe i Mn i la matèria orgànica per aquest element, fa que aquestes fraccions també presentin concentracions significatives [105].

L'As i el Be presenten un comportament similar al de Sb. La fracció residual de les mostres estudiades presenta entre un 50 i un 90% del total de l'As i al voltant del 60% del total de Be. La matèria orgànica reté al voltant d'un 10%, i els òxids de Fe i Mn el 10% en el cas de l'As i el 20% en el cas del Be. El primer cas, s'explica pel fet que As i Sb presenten una gran afinitat i un comportament geoquímic molt semblant. Ambdós elements s'adsorbeixen en els òxids de Fe i Mn i la matèria orgànica. D'altra banda, la forma termodinàmicament estable del Be a pH bàsics és BeO i a pH àcids és Be²⁺ fet que pot explicar que tot i que la major part del Be estigui en la fase residual, la concentració present als òxids de Fe i Mn i la matèria orgànica també sigui significativa.

La fracció residual dels sòls estudiats també presenta al voltant del 50% del total de Mo. Tot i que la distribució variarà en funció del tipus i característiques del sòl, la distribució obtinguda és similar a la plantejada per Adriano [90]. Com es pot observar, la sorció de Mo per part de la matèria orgànica, principalment, i pels òxids de Fe i Mn juga un paper important en la mobilitat de Mo. Tot i que el Mo es presenta en forma aniònica en el sòl i que la seva afinitat amb la matèria orgànica hauria de ser limitada, segurament les interaccions entre els òxids de Fe i la matèria orgànica serveixen d'intermediari entre la matèria orgànica i el Mo.

El Tl també es presenta principalment (55%) en la fracció residual. Al voltant d'un 30% es presenta distribuït equitativament entre les fraccions corresponents als òxids de Fe i Mn i la matèria orgànica. La resta (15%) es troba a les fraccions més mòbils. El coneixement del comportament del Tl en sòls és bastant limitat. Tot i que presenta certa mobilitat en els sòls, en un estudi prop una cimitera alemanya es va observar com la seva concentració disminuïa amb la profunditat [106]. És, per tant, d'esperar que la seva migració a les aigües sigui limitada.

La fracció predominant en el cas del Cr són els òxids de Fe i Mn (entre 30% i 50% del total). La mobilitat del Cr en condicions naturals és d'esperar que sigui molt baixa, per això les concentracions observades a la fase bescanviable són molt baixes (< 1% del total). Els estats d'oxidació predominants del Cr en el sòl són III i VI i ambdós presenten gran afinitat pels òxids de Fe i la matèria orgànica. En general, com que el Cr(VI) es presenta en forma aniònica en dissolució, la retenció per part dels òxids de Fe i Mn es veurà afavorida a pH àcids. En el cas del Cr(III), l'espècie predominant del qual és el Cr^{3+} , es preveu el màxim de sorció a pH elevats.

El Co presenta una distribució similar en els sòls estudiats. Tot i que la fracció associada als òxids de Fe i Mn no és tan significativa com en el cas del Cr, la sorció per part d'aquestes fases es veu afavorida a valors de pH bàsics. El fet que el Co formi fases sòlides amb el carbonat (CoCO_3) a pH entre 7 i 11 explica la presència d'aquest element en la fracció associada als carbonats. Tot i que les mostres estudiades presenten una fracció relativament elevada de Co bescanviable, la toxicitat del Co és relativament reduïda comparada amb d'altres elements traça [90].

També el Cd es distribueix de forma semblant al Co en els sòls estudiats. Les fraccions residuals i vinculada als òxids de Fe i Mn presenten les concentracions més elevades. Ambdues fases retenen aproximadament el 30% del Cd present al sòl. La resta es distribueix, per el següent ordre, a la matèria orgànica, els carbonats i la fracció bescanviable. L'adsorció en òxids de Fe i Mn és el mecanisme que governa la mobilitat de la part residual solubilitzada. Tot i això, la presència de Cd en forma de $\text{CdCO}_3(s)$ en sòls alcalins com els analitzats, fa que la fracció associada a carbonats també presenti concentracions significatives.

El Cu es troba predominantment associat a la fracció residual del sòl (25% - 50%) i als carbonats (30% - 60%). Segons Ponizovsky et al. [107] la precipitació de CuCO_3 a la superfície dels minerals carbonàtics pot ser el mecanisme dominant en la retenció en sòls amb alt contingut de carbonat. Aquest fet implica una elevada mobilitat del Cu en condicions àcides que pot arribar a ser perjudicial per a la fauna aquàtica en concentracions elevades.

La majoria de mostres estudiades, presenten el Ni distribuït entre les fraccions associades als òxids de Fe (al voltant d'un 30%) i residuals (aproximadament un 40%). La resta apareix principalment a la fracció de carbonats i només una petita part a les fraccions bescanviables i orgàniques. Hickey i Kittrick [108] observen una distribució molt similar del Ni en sòls. Considerant la termodinàmica associada a l'especiació de Ni, el NiFe_2O_4 és el sòlid amb més probabilitat de precipitar. Així doncs, el Ni sembla estar en fraccions poc mòbils, dificultant així el seu accés a d'altres compartiments ambientals.

Com es pot observar, l'U es troba principalment associat a les fraccions residuals i dels òxids de Fe i Mn. Tot i això, la matèria orgànica i els carbonats també presenten concentracions significatives comparades amb les de d'altres elements. Un altre cop, les capacitats sorptives dels òxids de Fe i Mn retenen bona part de l'U present al sòl.

La presència del Pb principalment en els òxids de Fe i Mn, pot ser un indicatiu del seu origen antropogènic. Estudis de la distribució de Pb en partícules atmosfèriques i urbanes van observar que el Pb es trobava principalment a la fracció associada als òxids de Fe i Mn. El fet que les mostres recollides siguin de la part més superficial del sòl, recolza la hipòtesi del seu origen no geogènic. Tot i això, la baixa mobilitat del Pb en sòls calcàris implica que la part mobilitzable sigui molt reduïda i no cal esperar migració a les aigües subterrànies [90]. En general, diversos estudis conclouen que la major part del Pb que s'ha acumulat en el sòl de les emissions d'automòbils, s'ha mantingut a la part més superficial del perfil del sòl [109].

El Zn presenta una distribució força variable al llarg de les mostres estudiades. Tot i que la part present a la fracció residual és important en gairebé totes les mostres, la resta es distribueix en grau diferent entre les fraccions associades als òxids de Fe i Mn i la matèria orgànica. L'afinitat de la matèria orgànica i els òxids de Fe i Mn pel Zn està àmpliament descrita a la literatura i la distribució del Zn entre aquestes dues fases depèn de les propietats del sòl. Els carbonats i les fases bescanviables presenten la concentració més baixa del sòl indicant la poca mobilitat del Zn en els sòls estudiats.

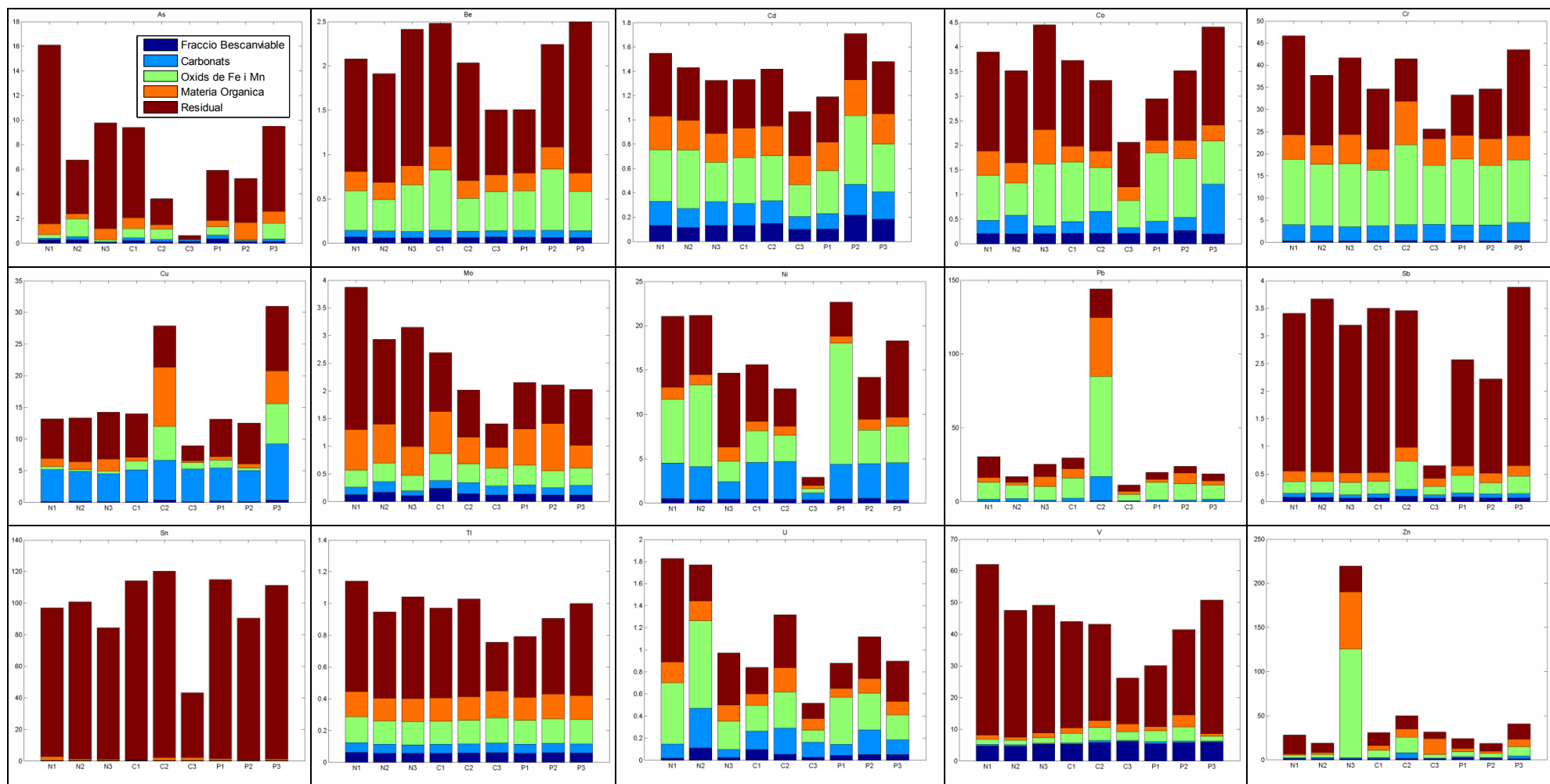


Figura 2-15. Resultats d'extraccions seqüencials en mostres situades en zones naturals (N1,N2 i N3), urbanes (C1,C2 i C3) i industrials (I1,I2 i I3). (mg·kg⁻¹ b.s.)

2.5.7 Influència de les pràctiques agrícoles

L'agricultura pot ser una font d'introducció d'elements traça en el medi natural. Els fertilitzants (orgànics i minerals), pesticides, herbicides i la resta de productes fitosanitaris, juntament amb els fangs residuals procedents de la ramaderia i d'origen urbà utilitzats en les pràctiques agrícoles poden estar enriquits en determinats elements traça i ser l'origen de contaminació en els sòls on s'apliquen.

Per exemple, històricament, el principal ús de l'As ha estat en l'agricultura com a pesticida. Com a conseqüència, sòls procedents de zones que han patit un ús repetitiu de substàncies amb As poden arribar a presentar concentracions molt superiors al nivell de fons. El sòls agrícoles també poden presentar concentracions anormalment elevades de Cu ja que aquest element traça es troba present en fungicides i fangs aplicats als camps. Els fosfats i els fangs residuals utilitzats com a fertilitzants també són una font de Cd, Ni i U en sòls destinats a l'agricultura. També és molt important l'aportació dels fertilitzants a l'enriquiment de Zn en els sòls agrícoles ja que aquest element és un micronutrient essencial. El tributilestany (TBT) ha estat utilitzat com a fungicida en cultius de patata i el Se també es troba en tractaments per a llavors i fertilitzants fosfatats [90,110].

El fet que gairebé el 40% del territori català estigui dedicat a tasques agrícoles impossibilita l'exclusió de les zones potencialment afectades. Per verificar la validesa del mostreig, tot i que durant les tasques de mostreig es van intentar excloure les zones visiblement afectades per activitats antropogèniques (incloent agrícoles), a continuació es comparen les concentracions d'elements traça en sòls no alterats amb aquells potencialment afectats per l'impacte d'activitats agrícoles.

Amb aquest objectiu, s'ha utilitzat la informació recopil·lada durant el mostreig i les eines SIG per agrupar les mostres naturals en dos subgrups: agrícoles i no agrícoles. Mitjançant la base topogràfica i les ortofotos 1:5000 de l'Institut Cartogràfic de Catalunya, s'ha inclòs dins del subgrup de mostres agrícoles aquelles mostres situades dins de camps de conreu i la seva àrea d'influència. Degut a l'elevat nombre de valors inferiors al límit de detecció, les dades corresponents a les concentracions de Se i Hg s'han exclòs de posteriors anàlisis. La Figura 2-16 mostra la distribució de la concentració d'elements traça per a cada subgrup.

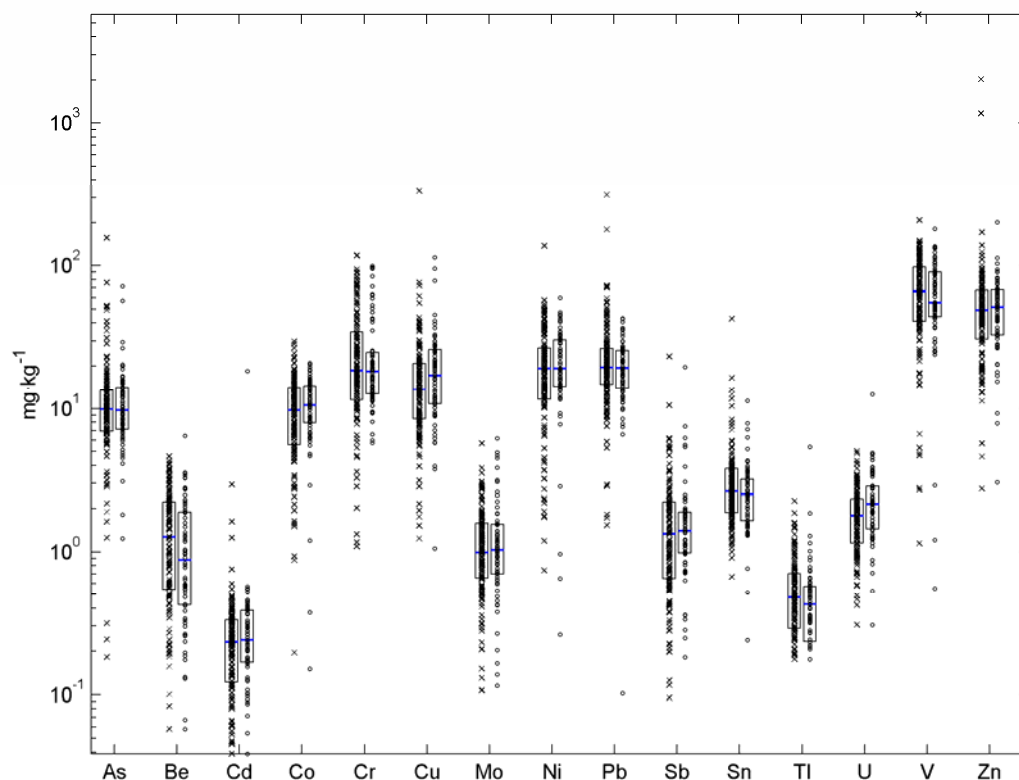


Figura 2-16. Diagrama de caixes de la distribució de concentracions d'elements traça en sòls agrícoles (o) i no agrícoles (x). Les caixes estan centrades en els valors promitjos i els límits representen els percentils 25 i 75. Les línees mostren els valors mitjans de cada subgrup.

Com es pot observar, les diferències entre la distribució d'ambdós subgrups són pràcticament inexistents. La densitat de mostreig no permet observar diferències entre la concentració d'elements traça sòls agrícoles i no agrícoles. A més, l'exclusió de zones visiblement alterades durant l'execució del mostreig pot haver minimitzat la probabilitat d'obtenir mostres contaminades degut a pràctiques agrícoles.

2.5.8 Influència de la geologia subjacent

Superposant els resultats obtinguts sobre el mapa geològic de Catalunya (Figura 2-12) es poden distingir diverses relacions entre la concentració d'elements traça i la geologia subjacent. A continuació s'analitzen de forma resumida aquestes relacions i es comparen els resultats obtinguts amb els rangs composicionals observats en d'altres estudis duts a terme en la zona.

Per aprofundir en l'estudi d'aquestes relacions, les mostres s'han agrupat en 18 grups en funció de la geologia sobre la qual residia el sòl recollit. El mapa geològic de Catalunya 1:250000 [111] distingeix 229 unitats geològiques tenint en compte criteris litològics i cronològics. Per simplificar l'anàlisi i tenint en compte que el nombre de mostres recollides és limitat, aquestes unitats s'han agrupat en 10 unitats cronològiques i 8 unitats litològiques.

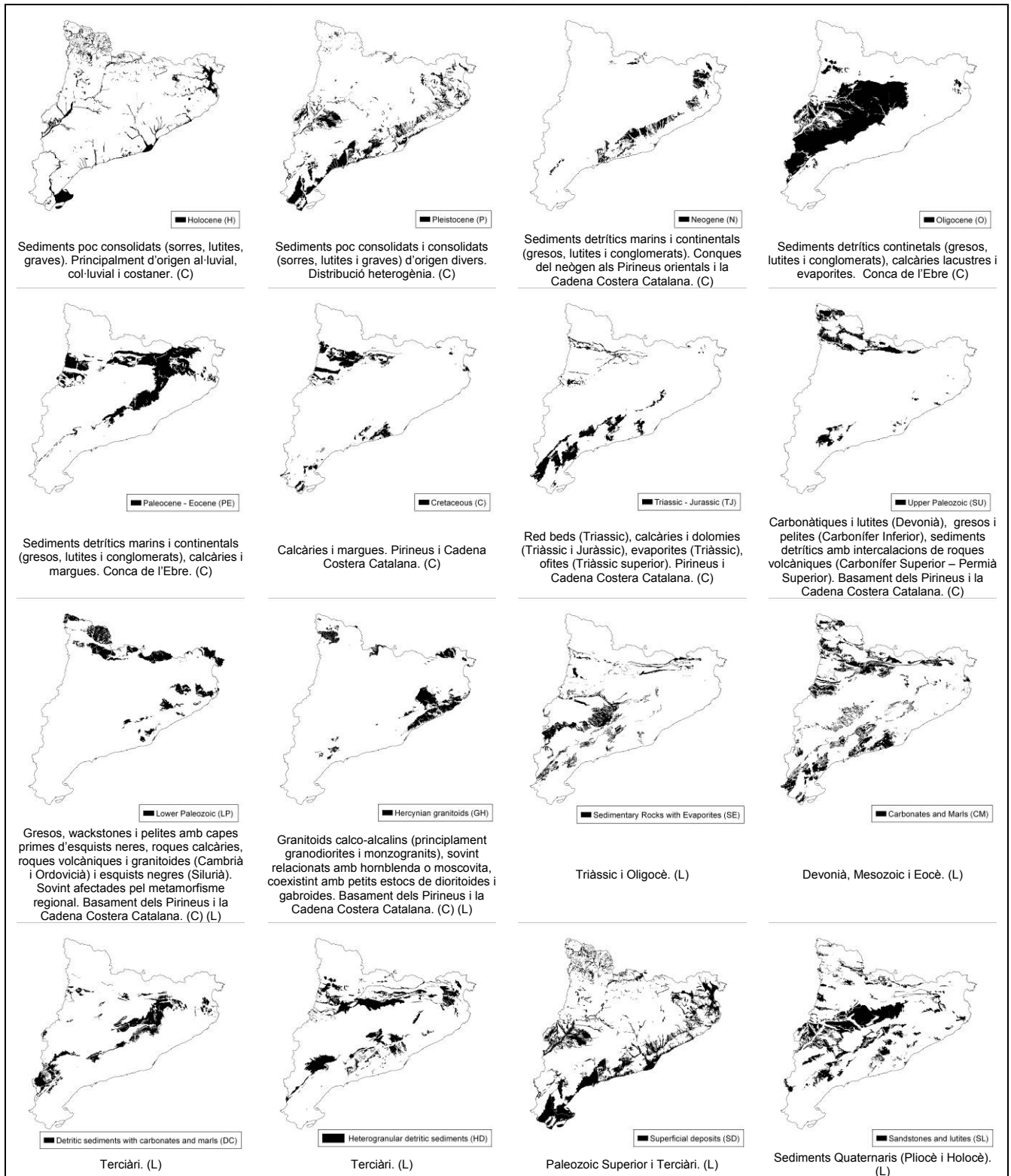


Figura 2-17. Definició i distribució espacial de les unitats cronològiques (C) i litològiques (L).

Utilitzant mètodes SIG, cada mostra s'ha assignat cada mostra a un grup cronològic i a un grup litològic i s'ha analitzat la distribució de les concentracions d'elements traça en cada unitat geològica.

La Figura 2-18 presenta la distribució de les concentracions d'elements traça en sòls dins de cada unitat geològica definida.

Les seqüències paleozoiques dels Pirineus i la cadena Costera Catalana presenten concentracions elevades d'As, Co, Cr, Cu, Ni, Sb, V i Zn i, al mateix temps, els granitoids de les mateixes unitats morfoestructurals presenten concentracions reduïdes dels mateixos elements. Com es pot observar a la Taula 2-14, les roques paleozoiques sedimentàries i meta-sedimentàries de la zona d'estudi estan típicament enriquides en Co, Cr, Cu, Ni, V and Zn quan es comparen amb granitoids hercinians representatius.

Taula 2-14. Rangs composicionals per Co, Cr, Cu, Ni, V, Zn, U i Pb de litologies representatives de les unitats paleozoiques localitzades o pròximes a l'àrea d'estudi.. Els valors s'han obtingut d'una revisió dels treballs referenciats. Totes les unitats en

mg·kg⁻¹

Referències	Localització	Co	Cr	Cu	Ni	V	Zn	U	Pb
<i>Granitoids</i>									
[112,113]	Querigut massif (Pirineus Centrals)	5-9	10-50	2-5	3-5	20-70		1-5	
[114,115]	La Jonquera (Pirineus Orientals)	1-10	5-50	1-5	1-10	70	30-100	3-7	20-30
[116]	Trois Seigneurs (Pirineus Centrals)	9-15	25-70	6-12	8-15	50-70	60-70	2-6	15-25
[117]	Costa Brava (Cadena Costera Catalana)			2-5	2-10	15-50	20-55		15-30
<i>Roques metasedimentàries i sedimentàries</i>									
[116]	Trois Seigneurs (Pirineus Centrals)	10-20	100-150	10-30	15-40	70-150	70-110	2-5	10-20
[118]	Serralada Ibèrica	10-20	70-150	10-40	15-60	70-165		2-5	
[115]	Massís Albera (Pirineus Occidentals)	50-80	125-175	10-30	25-50	90-120	70-130		10-20

Tot i que no s'han trobat dades composicionals de roques paleozoiques per As ni Sb, la distribució espacial obtinguda per aquests dos elements està relacionada amb la distribució espacial de la geologia subjacent ja que les seqüències paleozoiques de Catalunya presenten diverses menes d'aquests dos elements traça [11,12], mentre que els granitoids estan típicament empobrits en As en relació als lutites i gresos [110] (Figura 2-18). D'altra banda, la relació geoquímica entre Sb i As està plenament documentada i no és estrany observar similituds entre les distribucions espacials d'aquests dos elements [69,119].

Per altra banda, no s'observen diferències per les concentracions de Be, Cd, Mo, Pb, Sn, Tl i U entre els sòls ubicats sobre granitoids i aquells recollits sobre les roques sedimentàries i metamòrfiques. Això no obstant, revisant les dades composicionals presents a la literatura, no s'observa una clara diferència entre les concentracions observades per aquests elements les roques paleozoiques metasedimentàries i sedimentàries i les observades en granitoids (Taula 2-14 i Figura 2-18).

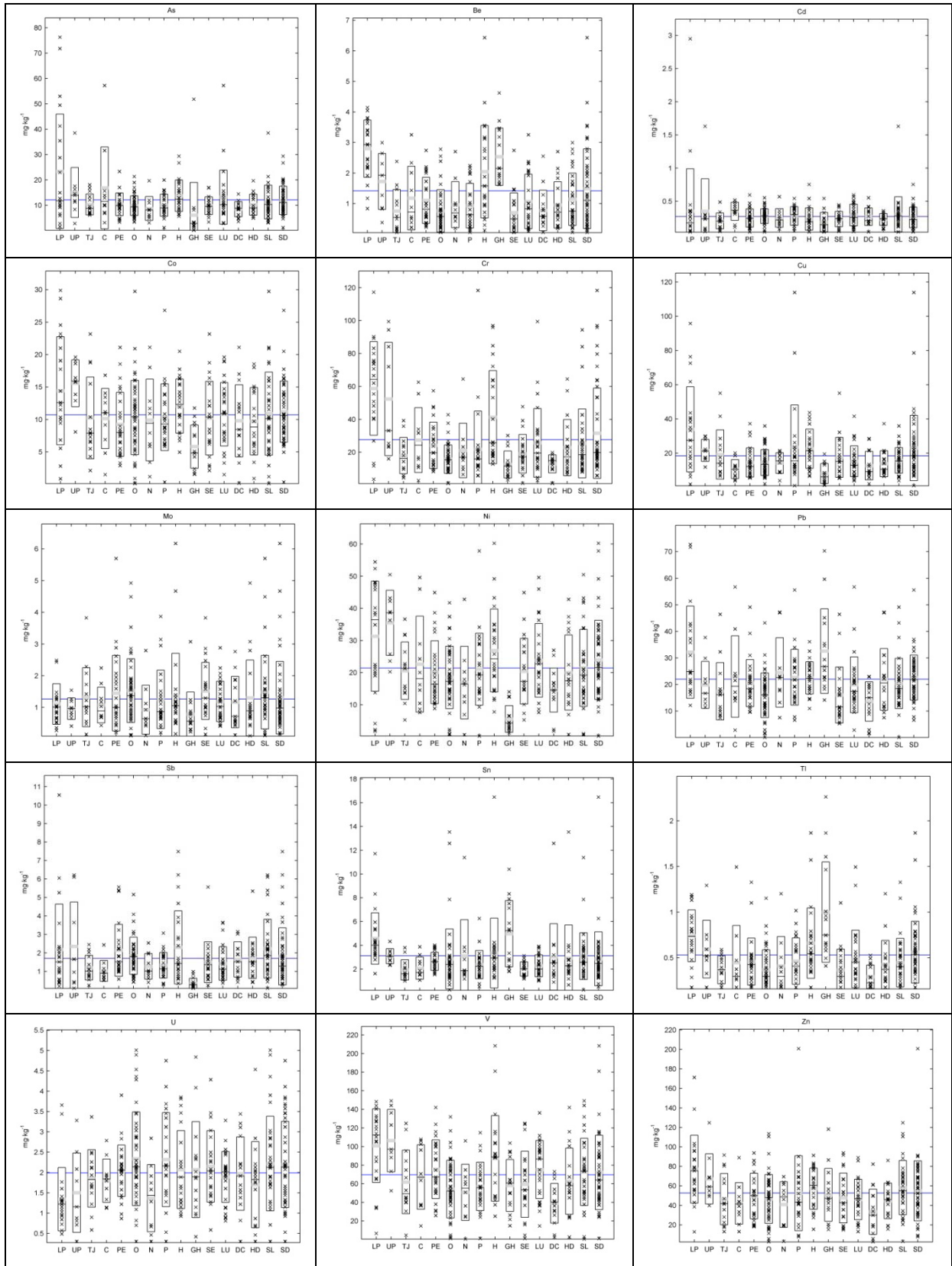


Figura 2-18. Diagrama de caixes de la concentració d'elements traça per cada unitat geològica definida. Les caixes estan centrades en els valors promig i els límits representen els percentils 25 i 75. Les línies grises representen les medianes i la línia blava representa el valor promig de totes les dades.

Els sòls mostrejats sobre materials mesozoics presenten concentracions baixes i mitjanes pels elements traça analitzats. Aquest fet també es pot relacionar amb la composició de la roca mare ja que les roques mesozoïques de Catalunya estan formades, principalment, per calcàries. La bibliografia consultada suggereix que les roques calcàries presenten valors baixos i mitjans per a les concentracions dels elements traça estudiats.

Els sòls mostrejats en unitats corresponents al Terciari i el Quaternari, mostren concentracions intermitjtes entre els obtinguts sobre materials paleozoics i mesozoics. Aquest fet també es pot atribuir a una signatura geològica si es té en compte que:

Els materials terciaris i quaternaris de Catalunya estan principalment formats de sediments detrítics i, en menor grau, calcàries i evaporites. Les àrees d'origen dels materials detrítics sedimentaris de la Conca de l'Ebre estan situats als Pirineus, la Cadena Ibèrica i la Cadena Costera Catalana. A banda d'aquestes últimes, la Conca de l'Ebre també forma part de les àrees d'origen dels materials de les conques neògenes i, al mateix temps, aquestes s'han d'afegir a les àrees d'origen dels dipòsits quaternaris.

Malgrat la diferenciació soferta durant els processos de sedimentació, els materials detrítics mostren empremtes geoquímiques de les seves àrees d'origen [120]. Els sòls formats sobre materials terciaris i quaternaris poden estar influenciats per entitats geològiques locals enriquides en un o varis elements traça. Per exemple, cal remarcar les formacions terciàries riques en carbó [121], els dipòsits quaternaris peatland [122] i els basalts quaternaris i del neogen de la zona volcànica de la Garrotxa [33].

Aquest conjunt d'observacions, suggereixen que el factor que controla la distribució espacial de la concentració d'elements traça en sòls de Catalunya és la composició de la roca mare subjacent. Òbviament, l'escala de treball no permet distingir anomalies locals degudes a peculiaritats geològiques o fonts puntuals de contaminació. Al mateix temps, els efectes de les fonts de contaminació difosa que afecten la totalitat de la zona d'estudi no es poden distingir. Les mostres amb probabilitats elevades d'influència antropogènica són aquelles recollides en sòls agrícoles i conques al·luvials quaternàries ja que actuen com a col·lectors de materials derivats de l'activitat antropogènica del territori.

2.6 Conclusions

El present treball pretén estudiar la distribució d'elements traça en sòls de Catalunya i els mecanismes que la governen. La literatura no presenta cap estudi anterior que estudiï, des del punt de vista regional, el contingut d'elements traça en els sòls a partir d'un conjunt de mostres representatiu de la totalitat del territori català.

Utilitzant eines SIG s'ha dissenyat i executat un mostreig sistemàtic aleatòri de 290 mostres superficials de sòls amb poques probabilitats de ser afectats per l'activitat antropogènica (naturals). Mitjançant tècniques de digestió per microones i ICP-MS s'ha determinat la concentració gairebé total de (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn, Se, Tl, U, V i Zn), així com paràmetres físico-químics que caracteritzen el sòl (pH, pèrdua de pes a 104 °C, carbonats, matèria orgànica i capacitat de bescanvi catiònic).

Els valors de la mitjana i mediana obtinguts per al conjunt de mostres, són similars als valors obtinguts en estudis previs realitzats en zones reduïdes del territori català [27,123,124] i un estudi d'àmbit regional realitzat prèviament del contingut d'elements traça en diferents horitzons de sòls situats en l'àmbit industrial de Catalunya [24]. Amb l'excepció de As i Sb, els valors promitjos obtinguts també concorden amb l'ordre de magnitud dels valors promitjos per sòls del conjunt d'Europa [28] i el món [69]. L'enriquiment en As i Sb observat respecte els estudis previs, pot ser deguda a les mineralitzacions presents a la part septentrional de Catalunya [11].

Mitjant tècniques estadístiques i a partir de l'ajust a les distribucions normal i log-normal, s'ha calculat els valors de fons i referència per a elements traça en els sòls catalans. El valor de fons s'ha definit com el líndar superior de l'estimador de la tendència central de les dades i el valor de referència com una mesura de la concentració d'elements traça en sòls no contaminats.

Els resultats obtinguts per a sòls naturals s'han comparat amb els obtinguts en 31 mostres de sòl situat en ciutats i 37 mostres de sòl situades en polígons industrials. Tots els elements traça, exceptuant Pb i Sn, presenten un rang de concentracions similar en els tres usos del sòl. L'enriquiment en Pb observat en els sòls urbans és atribuït a la contaminació procedent de la utilització d'aquest element com additiu en carburants. En el cas del Sn, tot i que també s'observa un enriquiment en les mostres situades en zones urbanes, es requereixen més estudis que aportin evidències sobre seu origen.

Utilitzant procediments d'extracció seqüencial, s'ha estudiat, en 9 mostres dels tres usos del sòl considerats, l'associació dels elements traça considerats amb les diferents fases predominants del sòl. En la majoria de casos (As, Be, Co, Cu, Mo, Cu, Sn, Zn, V i Tl) la fracció més gran de la concentració total es troba associada amb la fase residual indicant la poca mobilitat dels elements traça en els sòls estudiats. La fracció associada a òxids de Fe i Mn és la segona en importància, evidenciant la gran capacitat sorptiva d'aquests minerals.

Davant la impossibilitat d'excloure aquelles mostres influenciades per pràctiques agrícoles del conjunt de mostres naturals, s'ha identificat aquelles properes a camps de conreu i se'n ha estudiat la seva variabilitat. No s'ha observat diferències significatives respecte la resta del conjunt de mostres naturals.

Superposant els resultats amb el mapa geològic de Catalunya simplificat s'observen tendències espacials compartides entre la distribució d'elements traça i la geologia subjacent. Per aquest motiu, s'ha dividit el conjunt de mostres naturals en 10 unitats cronològiques i 8 unitats litològiques i se'n ha estudiat la variabilitat.

Tot i la manca d'estudis prèvis sobre la distribució d'elements traça en sòls de Catalunya, s'observen trets diferenciats en la distribució d'elements traça dins de les diferents unitats geològiques definides, evidenciant que la geologia subjacent és el principal factor que controla la distribució d'elements traça en sòls naturals de Catalunya.

No obstant això, són necessaris posteriors estudis per aprofundir en la relació entre la geologia de Catalunya i la distribució d'elements traça en el sòls catalans. La relativament baixa densitat de mostreig utilitzada, no permet posar de manifest les característiques amagades a una escala local i el poc nombre de mostres situades en determinades unitats geològiques (p.e. Cretaci), impedeix l'extracció de conclusions sòlides.

2.7 Referències

1. Heinrich, A. *Comparison of Soil Clean-up Standards for Trace Elements Between Countries: Why do they differ? (9 pages)*. Journal of Soils and Sediments, 2006. **6**(3): p. 173-181.
2. Amundson, R., *Soil formation, a Surface and ground water, weathering, and soils*, H.D. Holland and K.K. Turekian, Editors. 2003, Elsevier-Pergamon: Oxford.
3. Reimann, C. and R.G. Garrett. *Geochemical background - concept and reality*. Science of the Total Environment, 2005. **350**(1-3): p. 12-27.
4. Reimann, C. and P. de Caritat. *Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors*. Science of the Total Environment, 2005. **337**(1-3): p. 91-107.
5. Reimann, C. and P. De Caritat. *Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry*. Environmental Science & Technology, 2000. **34**(24): p. 5084-5091.
6. Reimann, C., P. Filzmoser, and R.G. Garrett. *Background and threshold: critical comparison of methods of determination*. Science of The Total Environment, 2005. **346**(1-3): p. 1-16.
7. Blais, J.M., D.W. Schindler, D.C.G. Muir, L.E. Kimpe, D.B. Donald, and B. Rosenberg. *Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada*. Nature, 1998. **395**(6702): p. 585-588.
8. Swain, E.B., D.R. Engstrom, M.E. Brigham, T.A. Henning, and P.L. Brezonik. *Increasing Rates of Atmospheric Mercury Deposition in Midcontinental North-America*. Science, 1992. **257**(5071): p. 784-787.

9. Flegal, A.R., H. Maring, and S. Niemeyer. *Anthropogenic Lead in Antarctic Sea-Water*. Nature, 1993. **365**(6443): p. 242-244.
10. Matschullat, J., R. Ottenstein, and C. Reimann. *Geochemical background - can we calculate it?* Environmental Geology, 2000. **39**(9): p. 990-1000.
11. Ayora, C. and J.M. Casas. *Strata-Bound As-Au Mineralization in Pre-Caradocian Rocks from the Vallderibes, Eastern Pyrenees, Spain*. Mineralium Deposita, 1986. **21**(4): p. 278-287.
12. Ayora, C., F. Ribera, and E. Cardellach. *The Genesis of the Arsenopyrite Gold Veins from the Vall de Ribes District, Eastern Pyrenees, Spain*. Economic Geology, 1992. **87**: p. 1877-1896.
13. Chen, J.S., F.S. Wei, C.J. Zheng, Y.Y. Wu, and D.C. Adriano. *Background Concentrations of Elements in Soils of China*. Water Air and Soil Pollution, 1991. **57-8**: p. 699-712.
14. Rawlins, B. Rawlins, Lister, T. Lister, Mackenzie, and A. Mackenzie. *Trace-metal pollution of soils in northern England*. Environmental Geology, 2002. **42**(6): p. 612-620.
15. Facchinelli, A., E. Sacchi, and L. Mallen. *Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils*. Environmental Pollution, 2001. **114**(3): p. 313-324.
16. Esser, K.B. *Reference concentrations for heavy metals in mineral soils, oat, and orchard grass (Dactylis glomerata) from three agricultural regions in Norway*. Water Air and Soil Pollution, 1996. **89**(3-4): p. 375-397.
17. Miguel, E., A. Callaba, J.C. Arranz, V. Cala, E. Chacón, E. Gallego, E. Alberruche, C. Alonso, P. Fernández-Canteli, I. Iribarren, and H. Palacios. *Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid*. 2002, Madrid: Instituto Geológico y Minero de España.
18. Navas, A. and J. Machin. *Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragon (northeast Spain): controlling factors and environmental implications*. Applied Geochemistry, 2002. **17**(8): p. 961-973.
19. Ingurumen Jarduketarako Sozietate Publikoa (IHOBE). *Investigación en la contaminación del suelo en la comunidad autónoma del País Vasco*. 1993.
20. Galán, E., I. González, N. Bellinfante, P. Aparicio, J.C. Fernández, J.M. Mesa, T. García-Miño, and A. Romero. *Estudio de Elementos Traza en Suelos de Andalucía*. 2004, Junta de Andalucía.
21. Paterson, E., W. Towers, J.R. Bacon, and M. Jones. *Background levels of contaminants in Scottish soils*, Scottish Environment Protection Agency: Aberdeen.
22. Bech, J. *Estudi del background en metalls pesants als sòls de Catalunya*. 1993, Universitat de Barcelona.
23. Davies, B.E. *A graphical estimation of the normal lead content of some British soils*. Geoderma, 1983. **29**(1): p. 67-75.
24. Cortés, A. *Estudi sobre els valors de fons dels sòls situats en l'àmbit industrial de Catalunya*. 1995, Junta de Residus. Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya.
25. Tobias, F.J., J. Bech, and P.S. Algarra. *Establishment of the background levels of some trace elements in soils of NE Spain with probability plots*. Science of the Total Environment, 1997. **206**(2-3): p. 255-265.

26. Bech, J., F.J. Tobias, N. Roca, and J. Rustullet. *Trace elements in some Mediterranean red soils from the NE of Spain*. *Agrochimica*, 1998. **42**(1-2): p. 26-40.
27. Bech, J., P. Tume, L. Longan, and F. Reverter. *Baseline concentrations of trace elements in surface soils of the Torrelles and Sant Climent Municipal Districts (Catalonia, Spain)*. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2005. **108**(1-3): p. 309-322.
28. Salminen, R. *Geochemical Atlas of Europe*. 2005, FOREGS.
29. Barnolas, A. and J.C. Chiron. *Synthèse géologique et géophysique des Pyrénées Tome 1- Cycle Hercynien*. 1995: BRGM-ITGE.
30. Gibbons, W. and T. Moreno. *The Geology of Spain*. 2002: Geological Society.
31. Serra-Kiel, J., A. Travé, E. Mató, E. Saula, C. Ferràndez-Cañadell, P. Busquets, J. Tosquella, and J. Vergés. *Marine and transitional middle/upper eocene units of the southeastern pyrenean foreland basin (NE Spain)*. *Geologica Acta*, 2003. **1**(2): p. 177-200.
32. Vergés, J., M. Marzo, T. Santaèulària, J. Serra-Kiel, D.W. Burbank, J.A. Muñoz, and J. Giménez-Montsant, *Quantified vertical motions and tectonic evolution of the SE Pyrenean foreland basin, a Cenozoic Foreland Basins of Western Europe*, A. Mascle, et al., Editors. 1998, Geological Society. Special Publication.
33. Cebrià, J.M., J. López Ruiz, M. Doblas, R. Oyarzun, H. J., and R. Benito. *Geochemistry of the Quaternary alkali basalts of Garrotxa (NE Volcanic Province, Spain): a case of double enrichment of mantle lithosphere*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, , 2000. **102**: p. 217-235.
34. Martí, J., J. Mitjavila, E. Roca, and A. Aparicio. *Cenozoic magmatism of the Valencia trough (western Mediterranean): relations between structural evolution and volcanism*. *Tectonophysics*, 1992(203): p. 145-166.
35. Porta, J. *Història Natural dels Països Catalans, Sòls i Recursos naturals vol. III*. 1992: Fundació Enciclopèdia Catalana.
36. European Soil Bureau Network (ESBN). *Soil Atlas of Europe*. 2005, Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.
37. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). *World reference base for soil resources*. 1998, Roma: International Society for Soil Science (ISSS),.
38. U.S Environmental Protection Agency. *Soil screening guidance: User's guide*. 1996, Office of solid waste and emergency response. U.S. Environmental Protection Agency: Washington.
39. U.S Environmental Protection Agency. *Soil screening guidance: Technical Background Document*. 1996, Office of solid waste and emergency response. U.S. Environmental Protection Agency: Washington.
40. U.S Environmental Protection Agency. *Supplemental guidance for developing soil screening levels for Superfund Sites*. 2001, Office of Solid Waste and Emergency Response. U.S. Environmental Protection Agency: Washington.
41. U.S Environmental Protection Agency. *Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. Appendix D-E*. 2002, Office of Solid Waste and Emergency Response. U.S. Environmental Protection Agency: Washington.

42. Miguel, E., A. Callaba, J.C. Arranz, V. Cala, E. Chacón, E. Gallego, E. Alberruche, C. Alonso, P. Fernández-Canteli, I. Iribarren, and H. Palacios. *Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid*. 2002, Madrid: Instituto Geológico y Minero de España.
43. Mason, B.J. *Preparation of soil sampling protocols: Sampling techniques and strategies*. 1992, Environmental Monitoring Systems Laboratory. Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency: Las Vegas.
44. Gilbert, R.O. *Statistical methods for environmental pollution*. 1987, New York: Van Nostrand Reinhold.
45. Departament de Medi Ambient. *Superfície urbanitzada*. 2002 [cited Juliol 2002]; Available from: <http://www6.gencat.net/mediamb/sig/bases/supurb.mmz>.
46. Garcia, R. and E. Millan. *Assessment of Cd, Pb and Zn contamination in roadside soils and grasses from Gipuzkoa (Spain)*. Chemosphere, 1998. **37**(8): p. 1615-1625.
47. Ho, Y.B. and K.M. Tai. *Elevated levels of lead and other metals in roadside soil and grass and their use to monitor aerial metal depositions in Hong Kong*. Environmental Pollution, 1988. **49**(1): p. 37-51.
48. Viard, B., F. Pihan, S. Promeyrat, and J.-C. Pihan. *Integrated assessment of heavy metal (Pb, Zn, Cd) highway pollution: bioaccumulation in soil, Graminaceae and land snails*. Chemosphere, 2004. **55**(10): p. 1349-1359.
49. Casas, J.M., M. Solé, and C. Lao. *Lead accumulation in roadside soils in Barcelona province (Spain)*. Afinidad, 2002. **59**: p. 597-600.
50. Nabulo, G., H. Oryem-Origa, and M. Diamond. *Assessment of lead, cadmium, and zinc contamination of roadside soils, surface films, and vegetables in Kampala City, Uganda*. Environmental Research, 2006. **101**(1): p. 42-52.
51. Fakayode, S.O. and B.I. Olu-Owolabi. *Heavy metal contamination of roadside topsoil in Osogbo, Nigeria: its relationship to traffic density and proximity to highways*. Environmental Geology, 2003. **44**(2): p. 150-157.
52. Departament de Medi Ambient. *Classificació dels usos del sòl a Catalunya 2002*. 2002 [cited Abril 2007]; Available from: http://mediambient.gencat.net/cat/el_departament/cartografia/fitxes/usos_02.jsp?ComponentID=60489&SourcePageID=6463#1.
53. Institut Nacional d'Estadística de Catalunya. *Xifres de Catalunya, 2002*. 2002, Institut Nacional d'Estadística de Catalunya. Generalitat de Catalunya: Barcelona.
54. International Organisation for Standardisation. *Soil Quality – Pretreatment of samples for physico-chemical analysis*. 1994, International Organisation for Standardisation.
55. Thomas, G.W., *Soil pH and soil acidity, a Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*, D.L. Sparks, et al., Editors. 1996, Soil Science Society of America, Inc.: Madison. p. 475-490.
56. International Organisation for Standardisation. *Determination of dry matter and water on a mass basis*. 1993, International Organisation for Standardisation.

57. Loeppert, R.H. and D.L. Suarez, *Carbonate and gypsum, a Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*, D.L. Sparks, et al., Editors. 1996, Soil Science Society of America, Inc.: Madison. p. 475-490.
58. Nelson, D.W. and L.E. Sommers, *Total carbon, organic carbon and organic matter, a Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*, D.L. Sparks, et al., Editors. 1996, Soil Science Society of America, Inc.: Madison. p. 961-1010.
59. International Organisation for Standardisation. *Soil Quality – Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution*. 1994, International Organisation for Standardisation.
60. U.S Environmental Protection Agency. *SW-846. Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*. 2003, U.S Environmental Protection Agency.
61. U.S Environmental Protection Agency. *SW-846. Method 6020. Inductively coupled plasma-mass spectrometry*. 2003, U.S Environmental Protection Agency.
62. Wolf, R.E., R.E. Denoyer, and Z. Grosser. *SW-846 method 6020 for the analysis of soils and sediments by ICP-MS*. 2002, Perkin-Elmer Instruments: Shelton.
63. Abollino, O., A. Giacomino, M. Malandrino, E. Mentasti, M. Aceto, and R. Barberis. *Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction*. *Water Air and Soil Pollution*, 2006. **173**(1-4): p. 315-338.
64. Cuong, D.T. and J.P. Obbard. *Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure*. *Applied Geochemistry*, 2006. **21**(8): p. 1335-1346.
65. Hernandez-Moreno, J.M., J.I. Rodriguez-Gonzalez, and M. Espino-Mesa. *Evaluation of the BCR sequential extraction for trace elements in European reference volcanic soils*. *European Journal of Soil Science*, 2007. **58**(2): p. 419-430.
66. Tessier, A., P.G.C. Campbell, and M. Bisson. *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace-Metals*. *Analytical Chemistry*, 1979. **51**(7): p. 844-851.
67. Sparks, D.L. *Environmental soil chemistry*. 1995, San Francisco: Academic Press.
68. Alcañiz, J., E. Castells, R. Cruañas, R. Danés, M.T. Felipó, J. Porta, J. Sánchez, and N. Teixidor, *Sòl, a Història Natural dels Països Catalans*, R. Folch, Editor. 1998, Gran Enciclopèdia Catalana: Barcelona. p. 315-435.
69. Reimann, C. and P.d. Caritat. *Chemical elements in the environment. Factsheets for the geochemist and environmental scientist*. 1998, Berlin: Springer-Verlag.
70. Viladevall, M., X. Font, and J.M. Carmona. *Multidata set analysis for gold-deposit exploration criteria: Application in the Catalan Coastal Ranges (NE Spain)*. *Journal of Geochemical Exploration*, 1999. **66**(1-2): p. 183-197.
71. Kürzl, H. *Exploratory data analysis: recent advances for the interpretation of geochemical data*. *Journal of Geochemical Exploration*, 1988. **30**: p. 309-322.
72. U.S Environmental Protection Agency. *Guidance for data quality assessment*. 2000, Office of Environmental Information. U.S. Environmental Protection Agency: Washington.

73. Reimann, C. and P. Filzmoser. *Normal and lognormal data distribution in geochemistry: Death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data.* Environmental Geology, 2000. **39**(9): p. 1001-1014.
74. Rencher, A.C. *Methods of multivariate analysis*, ed. Wiley-Interscience. 2002.
75. Smirnov, N. *Table for Estimating the Goodness of Fit of Empirical Distributions.* Annals of Mathematical Statistics, 1948. **19**(2): p. 279-279.
76. Reimann, C. and R.G. Garrett. *Geochemical background--concept and reality.* Science of The Total Environment, 2005. **350**(1-3): p. 12-27.
77. Blaser, P., S. Zimmermann, J. Luster, and W. Shotyk. *Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils.* Science of the Total Environment, 2000. **249**(1-3): p. 257-280.
78. Sterckeman, T., F. Douay, D. Balze, H. Fourrier, N. Proix, and C. Schwartz. *Trace elements in soils developed in sedimentary materials from Northern France.* Geoderma, 2006. **136**(3-4): p. 912-929.
79. Hahn, G.J. and W.Q. Meeker. *Statistical intervals. A guide for practitioners.* 1991: Wiley-Interscience.
80. Land, C.E. *An evaluation of approximate confidence interval estimation methods for lognormal means.* Technometrics, 1972. **14**: p. 145-158.
81. Land, C.E., *Hypotheses tests and interval estimates, a Lognormal Distribution*, E.L. Crow and K. Shimizu, Editors. 1988, Marcel Dekker: New York. p. **87-112**.
82. Zhou, X.H. and S. Gao. *Confidence intervals for the log-normal mean.* Statistics in Medicine, 1997. **16**(7): p. 783-790.
83. Odeh, R.E. and D.B. Owen. *Tables for normal tolerance limit, sampling plans, and screening*, ed. I. Marcel Dekker. 1980, New York.
84. Birke, M. and U. Rauch. *Urban geochemistry: Investigations in the Berlin metropolitan area.* Environmental Geochemistry and Health, 2000. **22**(3): p. 233-248.
85. Bityukova, L., A. Shogenova, and M. Birke. *Urban geochemistry: A study of element distributions in the soils of Tallinn (Estonia).* Environmental Geochemistry and Health, 2000. **22**(2): p. 173-193.
86. Lee, C.S., X.D. Li, W.Z. Shi, S.C. Cheung, and I. Thornton. *Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics.* Science of the Total Environment, 2006. **356**(1-3): p. 45-61.
87. Gleyzes, C., S. Tellier, R. Sabrier, and M. Astruc. *Arsenic characterisation in industrial soils by chemical extractions.* Environmental Technology, 2001. **22**(1): p. 27-38.
88. Young, T.M., D.A. Heeraman, G. Sirin, and L.L. Ashbaugh. *Resuspension of soil as a source of airborne lead near industrial facilities and highways.* Environmental Science & Technology, 2002. **36**(11): p. 2484-2490.
89. EUROSTAT. *European Statistical System, in News Release.* 2006, EU.
90. Adriano, D.C. *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals.* 2001, New York: Springer.

91. De Miguel, E., J.F. Llamas, E. Chaco, T. Berg, S. Larssen, O. Røyset, and M. Vadset. *Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: Unleaded petrol and urban lead*. Atmospheric Environment, 1997. **31**(17): p. 2733-2740.
92. Romieu, I., T. Carreon, L. Lopez, E. Palazuelos, C. Rios, Y. Manuel, and M. Hernandez-Avila. *Environmental urban lead exposure and blood lead levels in children of Mexico City*. Environmental Health Perspectives, 1995. **103**(11): p. 1036-1040.
93. Wong, C.S.C. and X.D. Li. *Pb contamination and isotopic composition of urban soils in Hong Kong*. Science of the Total Environment, 2004. **319**(1-3): p. 185-195.
94. Moreno, T., X. Querol, A. Alastuey, M. Viana, P. Salvador, A. Sanchez de la Campa, B. Artinano, J. de la Rosa, and W. Gibbons. *Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail*. Atmospheric Environment, 2006. **40**(35): p. 6791-6803.
95. Alloway, B.J. *Heavy metals in soil*. 2nd ed. 1995, London: Blackie Academic and Professional.
96. Casiot, C., M. Ujevic, M. Munoz, J.L. Seidel, and F. Elbaz-Poulichet. *Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France)*. Applied Geochemistry, 2007. **22**(4): p. 788-798.
97. de Matos, A.T., M.P.F. Fontes, L.M. da Costa, and M.A. Martinez. *Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils*. Environmental Pollution, 2001. **111**(3): p. 429-435.
98. Murciego, A.M., A.G. Sanchez, M.A.R. Gonzalez, E.P. Gil, C.T. Gordillo, J.C. Fernandez, and T.B. Triguero. *Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (Cytisus striatus, Cistus ladanifer and Dittrichia viscosa) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain)*. Environmental Pollution, 2007. **145**(1): p. 15-21.
99. Schröder, T.J., T. Hiemstra, J.P.M. Vink, and S.E.A.T.M.V.d. Zee. *Modeling of the solid-solution partitioning of heavy metals and arsenic in embanked flood plain soils of the rivers rhine and meuse*. Environmental Science and Technology, 2005. **39**: p. 7176-7184.
100. Sauv e, S., A. Dumestrel, McBride, and W.H. Hendershot. *Derivation of soil quality criteria using predicted chemical speciation of Pb²⁺ and Cu²⁺*. Environmental Toxicological Chemistry, 1998. **17**: p. 1481--1489.
101. Filella, M. and P.M. May. *Computer simulation of the low-molecular-weight inorganic species distribution of antimony(III) and antimony(V) in natural waters*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003. **67**(21): p. 4013-4031.
102. Shuman, L.M. *Chemical forms of micronutrients in soils*. Soil Science Society of America Book Series. Vol. 6. 1991: Madison.
103. Yuan, C.-g., J.-b. Shi, B. He, J.-f. Liu, L.-n. Liang, and G.-b. Jiang. *Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction*. Environment International, 2004. **30**(6): p. 769-783.
104. Filella, M., N. Belzile, and Y.-W. Chen. *Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence*. Earth-Science Reviews, 2002. **57**(1-2): p. 125-176.

105. Filella, M., N. Belzile, and Y.-W. Chen. *Antimony in the environment: a review focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry*. Earth-Science Reviews, 2002. **59**(1-4): p. 265-285.
106. Schoer, J., *Thallium*, a *The Handbook of Environmental Chemistry*, O. Hutzinger, Editor. 1984, Springer-Verlag: Berlin.
107. Ponizovsky, A.A., H.E. Allen, and A.J. Ackerman. *Copper activity in soil solutions of calcareous soils*. Environmental Pollution, 2007. **145**(1): p. 1-6.
108. Hickey, M.G. and J.A. Kittrick. *Chemical Partitioning of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in Soils and Sediments Containing High-Levels of Heavy-Metals*. Journal of Environmental Quality, 1984. **13**(3): p. 372-376.
109. Al-Chalabi, A.S. and D. Hawker. *Distribution of vehicular lead in roadside soils of major roads of Brisbane, Australia*. Water Air and Soil Pollution, 2000. **118**(3-4): p. 299-310.
110. Kabata-Pendias, A. *Trace Elements in Soils and Plants*. 2001: CRC Press.
111. Losantos, M., E. Aragonès, X. Berástegui, and C. Puigdefàbregas. *Mapa Geològic de Catalunya 1:250 000*, I.C.d. Catalunya, Editor. 2004.
112. Fourcade, E. and C.J. Allegre. *Trace element behaviour in granite genesis. The calc-alkaline plutonic association from the Querigut Complex (Pyrenees, France)*. Contributions to Mineralogy Petrology, 1981. **76**: p. 177-195.
113. Roberts, M.P., C. Pin, J.D. Clemens, and J.L. Paquette. *Petrogenesis of mafic to felsic plutonic rock associations: the calc-alkaline Querigut Complex, French Pyrenees*. Journal of Petrology, 2000. **41**: p. 809-844.
114. Cocherie, A. *Interaction manteau-croûte: son rôle dans la génèse d'associations plutoniques calco-alkalines, contraintes géochimiques (éléments en traces et isotopes du strontium et de l'oxygène)*. 1984, CNRS-BRGM.
115. Vilà, M., C. Pin, P. Enrique, and M. Liesa. *Telescoping of three distinct magmatic suites in an orogenic setting: Generation of Variscan igneous rocks of the Albera Massif (Eastern Pyrenees)* Lithos, 2005. **83**: p. 97-127.
116. Wickham, S.M. *Crustal anatexis and granite petrogenesis during low-pressure regional metamorphism: the Trois Seigneurs massif, Pyrenees, France*. Journal of Petrology, 1987. **28**: p. 127-169.
117. Ferrés, M. *Le complexe granitique alcalin du massif du Cadiretes (Chaînes Cotières catalanes, NE de l'Espagne) : étude pétrologique et géochronologique ⁴⁰Ar/³⁹Ar et Rb/Sr*. 1998, Univ. Genève.
118. Bauluz, B., M.J. Mayayo, C. Fernandez-Nieto, and J.M.G. Lopez. *Geochemistry of Precambrian and Paleozoic siliciclastic rocks from the Iberian Range (NE Spain): implications for source-area weathering, sorting, provenance, and tectonic setting*. Chemical Geology, 2000. **168**(1-2): p. 135-150.
119. Railsback, L.B. *An earth scientist's periodic table of the elements and their ions*. Geology, 2003. **31**(9): p. 737-740.

120. Taylor, S.R. and S.M. McLennan. *The continental crust: Its composition and evolution*. 1985, Oxford: Blackwell.
121. Querol, X., J.L.F. Turiel, A.L. Soler, and M.E. Duran. *Trace-Elements in High-S Subbituminous Coals from the Teruel Mining District, Northeast Spain*. *Applied Geochemistry*, 1992. **7**(6): p. 547-561.
122. Lopez-Buendia, A.M., J. Bastida, X. Querol, and M.K.G. Whateley. *Geochemical data as indicators of palaeosalinity in coastal organic-rich sediments*. *Chemical Geology*, 1999. **157**(3-4): p. 235-254.
123. Zimakowska-Gnoinska, D., J. Bech, and F.J. Tobias. *Assessment of the heavy metal pollution effects on the soil respiration in the Baix Llobregat (Catalonia, NE Spain)*. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2000. **61**(2): p. 301-313.
124. Tume, P., J. Bech, L. Longan, L. Tume, F. Reverter, and B. Sepulveda. *Trace elements in natural surface soils in Sant Climent (Catalonia, Spain)*. *Ecological Engineering*, 2006. **27**(2): p. 145-152.

3 Mobilitat d'antimoni en sòls naturals

3.1 Introducció

3.1.1 Els fenòmens de sorció

La majoria d'elements traça són tòxics per a la salut humana i les legislacions dels diferents països permeten concentracions màximes admissibles molt baixes en els diferents compartiments ambientals. En el cas de sòls i aigües subterrànies, la sorció és el principal fenomen que en controla la seva mobilitat. Sorció és un terme genèric de retenció que inclou els processos d'adsorció, precipitació superficial, polimerització, entre d'altres. El terme sorció se sol utilitzar quan el procés de retenció és desconegut i, per tant, pot ser qualsevol dels anteriors [1].

D'entre aquests, l'adsorció constitueix un dels processos més importants en els sòls. Determina la quantitat de nutrients, metalls, pesticides i d'altres compostos orgànics retinguts a les superfícies dels sòls i, per tant, és un dels processos principals que controla el transport de nutrients i contaminants en els sòls. L'adsorció es defineix com l'acumulació d'una substància o material a l'interfície entre la superfície d'un sòlid i la solució [1]. L'adsorció de soluts de la solució inclou tan forces físiques (van der Waals i complexes electrostàtics d'esfera externa) com forces químiques resultants de l'interacció a distàncies curtes tals com els mecanismes d'intercanvi de lligands, enllaços covalents i enllaços per pont d'hidrogen.

Els grups funcionals superficials juguen un paper important en els processos d'adsorció. Un grup funcional superficial es defineix com una "unitat mol·lecular reactiva químicament lligada a l'estructura d'un sòlid a la seva perifèria de manera que els components reactius de la unitat poden ser mullats per un fluid". Els grups funcionals superficials poden ser orgànics (carboxils, carbonils, fenòlics) o bé unitats inorgàniques mol·leculars. Entre aquests últims, els més importants són els grups siloxans (X₂-SiO₂) presents en fil·losilicats i els grups hidroxils (X-OH). Aquests poden estar protonats o desprotonats per l'adsorció de H⁺ i OH⁻ segons les reaccions:



Les entitats mol·leculars estables resultants de la interacció d'un grup funcional superficial amb un ió o mol·lècula en dissolució s'anomenen complexos superficials i la reacció global s'anomena complexació superficial.

L'aplicació del concepte de complexació superficial als sòls és complicada degut a la heterogeneïtat dels sistemes naturals. Identificar la composició minerològica dels sòls i controlar l'especiació en fase

aquosa, són els principals problemes en la modelització d'experiments amb fases naturals. Davis i col. [2] divideixen les aproximacions per modelitzar l'adsorció en sòls i sediments en dos grans grups: l'aproximació d'additivitat de components (CA) i l'aproximació de composició generalitzada (GC).

En la primera aproximació s'assumeix que la superfície del sòl és composta de diferents fases les propietats de les quals són conegudes. Un cop s'ha determinat l'abundància i la identitat de les fases pures i els mecanismes que governen l'adsorció en cadascuna d'elles, l'aplicació de models específics per definir els balanços de masses permet descriure l'equilibri pel sistema sòl-solució i per cada fase en concret. En general, l'aplicació d'aquest tipus de models no requereix calibracions dels models sino que s'utilitzen paràmetres genèrics per cada superfície.

En la segona aproximació s'assumeix que la composició superficial del sòl és massa complicada per ser quantificada en termes de contribucions de fases individuals a l'adsorció. Per això es descriu l'equilibri del sistema amb grups funcionals genèrics sense tenir en compte les fases individuals. En aquest cas, els paràmetres relacionats amb l'equilibri químic són, en general, determinats ajustant el model a les dades experimentals. Al ser calibrats amb dades experimentals procedents d'un sistema concret, els resultats d'aquest tipus d'estudis només són vàlids per els sistemes amb característiques molt concretes i no són extrapolables a l'estudi de sistemes amb característiques diferents.

En aquest últim tipus d'aproximació, se solen utilitzar models senzills i genèrics (p. ex. isoterms) per predir el comportament del sistema element-sòl-solució. Els models són prèviament calibrats utilitzant les mateixes mostres de les quals es vol determinar el comportament. L'adsorció es pot determinar a partir d'experiments en *batch* que relacionen la concentració en equilibri de l'adsorptiu i la quantitat d'adsorbat a la superfície a temperatura constants. A partir dels resultats experimentals, s'ajusten els paràmetres dels models utilitzats per descriure la interacció entre el solut i l'adsorbent. D'aquesta manera es poden extrapolar els resultats per predir el comportament del sistema en condicions reals.

El principal inconvenient d'aquest tipus de models és que són purament qualitatius i no aporten informació sobre els mecanismes concrets que regulen el sistema. Paràmetres que influeixen en l'adsorció tals com el pH, la força iònica o la relació sòlid-líquid no es tenen en compte d'aquesta manera, no es poden extrapolar els resultats a condicions diferents de les que s'han determinat els paràmetres del model.

3.1.2 L'antimoni a la natura

L'antimoni és un element que pertany (juntament amb N, P, As i Bi) al grup 15 de la taula periòdica. Pot ocórrer a la naturalesa en 4 estats d'oxidació (-III, 0, III i V) però es troba, principalment, en els estats d'oxidació III i V en mostres ambientals, biològiques i geoquímiques [3]. Presenta dos isòtops

naturals ^{121}Sb i ^{123}Sb , ambdós estables i amb una abundància relativa de 57.21 i 42.79 %, respectivament.

Les principals fonts comercials de Sb són l'estibnita (Sb_2S_3) i menes antimòniques de Pb localitzades principalment a Bolívia, Xina, Rússia, Sud-Àfrica i Mèxic amb una producció mundial anual al 1999 de 140,000 tones [4]. El factor d'enriquiment actual (relatiu a les relacions element / Sc en roques típiques de l'escorça) és de l'ordre de 70 cops (per As és 30 i per Pb és 130) [5].

L'antimoni s'utilitza en semiconductors per a la manufacturació de detectors d'infrarroigs, diodes i dispositius d'efecte-Hall. La seva presència augmenta la duresa i resistència mecànica del plom. Els principals productes que contenen Sb són bateries, aliatges antifricció, tuberies, pintures, laques, compostos de goma, munició i vaines de cables. El triòxid d'antimoni Sb_2O_3 té propietats ignífuges que són incorporades en tèxtils, papers, plàstics i adhesius. També és utilitzat com a pigment, catalitzador i decolorant del vidre [3,6-9].

Sb i els seus compostos són considerats com a contaminants d'interès prioritari per les diferents administracions mundials [10,11]. La EPA marca un nivell màxim admissible de $6 \mu\text{g Sb}\cdot\text{dm}^{-3}$ per aigües destinades al consum humà [12], per altra banda, la Unió Europea [13] rebaixa aquest límit fins a $5 \mu\text{g Sb}\cdot\text{dm}^{-3}$.

La seva toxicitat es considera elevada. L'exposició temporal per via inhalatòria a concentracions elevades d'antimoni afecta principalment la pell i els ulls. En el cas de la via oral, es manifesten efectes gastrointestinals. Experiments amb animals han assenyalat efectes sobre els pulmons, el sistema cardiovascular i el fetge [14].

La presència de l'antimoni en aigües naturals és deguda a processos d'erosió, escorrentia i activitats antropogèniques. Les concentracions típiques [7] de Sb dissolt en aigües no contaminades solen ser inferiors a $1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

La distribució i especiació de l'antimoni en aigües naturals no ha estat objecte d'un estudi exhaustiu. S'han realitzat nombrosos estudis sobre la seva presència en aigües continentals [15-18] amb concentracions que varien des de $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$ fins a $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ tot i que la majoria estan enfocats en la millora de les tècniques analítiques i no en el seu comportament en el medi. Concentracions similars s'han observat en estudis sobre aigües oceàniques [19-22], mostrant que no es produeix acumulació durant la circulació d'aigües oceàniques profundes [23,24].

És interessant remarcar que les concentracions més elevades en aigües naturals s'han trobat en fonts i aigües geotermals (de $500 \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ a 10% en pes) [25,26].

L'especiació de l'antimoni en fase aquosa presenta una dispersió de dades termodinàmiques molt gran i està lluny de ser completa. Sovint, les publicacions relatives a Sb en medis naturals són antigues o centrades en l'estudi analític de separació i identificació de Sb(III) i Sb(V) i hi ha un buit de recerca sobre el comportament i l'especiació de Sb en dissolució. Un article recent, intenta recopilar i eliminar inconsistències en la informació termodinàmica publicada relativa a l'antimoni [27].

L'antimoni es presenta en dos estats d'oxidació en aigües naturals i el seu comportament es pot veure afectat per canvis en l'estat redox de l'ambient aquàtic. En aigües òxiques, des d'un punt de vista termodinàmic, s'espera el predomini de l'estat d'oxidació V. Tot i això, s'ha detectat Sb(III) en aigües marines, continentals i de pluja. Alguns autors [19,28] apunten a processos bioquímics com els causants de la presència de Sb(III). El recent estudi de Leuz i Johnson [29] demostra que, tot i que el Sb(III) s'oxida en presència de O_2 i H_2O_2 , les reaccions són molt lentes. D'altres estudis [24,30] proposen un mecanisme de reducció fotoquímica indirecta com a causant de la seva presència.

La química de coordinació del Sb(V) és diferent de la dels seus companys de taula periòdica As(V) i P(V). Com han demostrat recents estudis [31], l'antimoni (V) es coordina octaèdricament amb l'oxigen a diferència de As(V) i P(V) que ho fan de forma tetraèdrica. Les espècies predominants són SbO^+ en condicions molt àcides i $Sb(OH)_6^-$ en medis d'acidesa mitja, neutres i alcalins. Sb_2O_5 és molt poc soluble en aigua i genera l'ió antimoniat en dissolució (Figura 3-1).

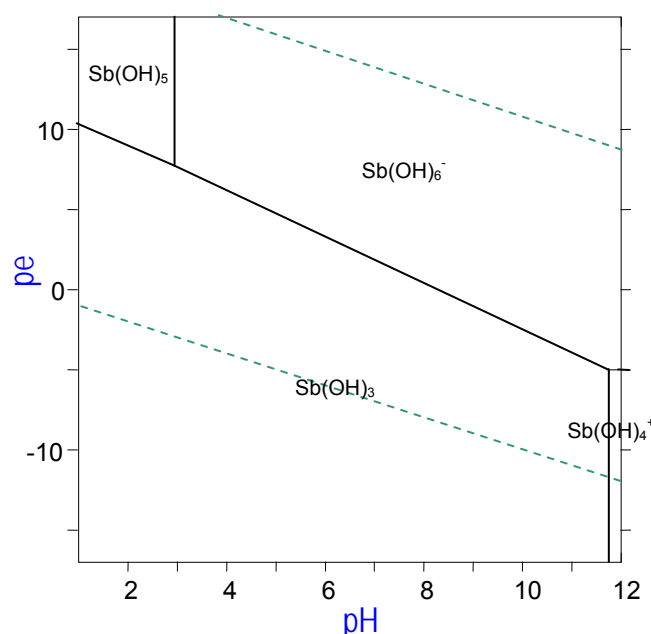


Figura 3-1. Diagrama de predominància d'espècies aquoses de l'antimoni en dissolució aquosa segons reaccions i constants termodinàmiques de la Taula I-1 (Annex I) i calculat amb el programa HYDRA/MEDUSA [32] a força iònica $I = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $[Sb] = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Pel que fa referència a l'antimoni (III), la seva solubilitat és independent del pH, degut a la formació d'una substància no dissociada, $Sb(OH)_3$. SbO^+ és l'espècie predominant en medis àcids i $Sb(OH)_4^-$

en medis bàsics tot i que també s'han observat espècies com SbOH^{2+} i $\text{Sb}_2(\text{OH})_2^{4+}$ [33]. L'ió lliure Sb^{3+} només és estable en dissolució en medis molt àcids.

En presència de clorurs, es creu que l'especiació ve dominada per cloro-complexes (SbCl^{2+} , SbCl_2^+ , SbCl_3^0 i SbCl_4^-) en condicions molt àcides [34] i per hidroxocomplexes en condicions neutres i alcalines [35]. Un estudi recent que utilitza tècniques espectroscòpiques, demostra l'existència de complexos aquosos d'esfera interna de Sb(III) i clorur a temperatures ambientals [36]. Els estudis termodinàmics d'aquestes espècies s'han dut a terme sovint en medis altament àcids i, per això, és difícil predir l'especiació en medis naturals.

D'altra banda, el sistema antimoni-sulfur ha sigut objecte de nombrosos estudis degut a la seva rellevància en solucions hidrotermals. Tot i això, la majoria d'estudis obtenen resultats no aplicables a sistemes naturals ja que treballen a concentracions massa altes, i rangs de pH massa bàsics. Estudis espectroscòpics recents [37,38] demostren la presència de tioanions de Sb(V) en aigües anòxiques en contacte amb stibnita (Sb_2S_3), fet que explicaria l'existència de quantitats significatives de Sb(V) en aigües anòxiques.

La interacció de Sb amb una llarga llista de lligands orgànics ha estat estudiada per mètodes potenciomètrics i polarogràfics a 20-25 °C [33]. Tot i que s'ha observat una complexació significativa amb àcids policarboxílics (CDTA, DTPA, EDTA), aquests lligands no prevenen la hidròlisi de Sb(III) a $\text{pH} > 6$. La toxicitat dels compostos d'antimoni ve corroborada per l'afinitat de l'antimoni per compostos que contenen tiols (-SH) i està atribuïda a l'enllaç irreversible que es forma amb enzimes que contenen tiols. L'afinitat de Sb per lligands com l'àcid cítric, làctic, mandèlic i tartàric s'ha utilitzat en química analítica per estabilitzar solucions de Sb. Un estudi recent recopila les dades termodinàmiques existents sobre la complexació d'antimoni i lligands orgànics de baix pes molecular [39].

3.1.3 Interacció d'Sb amb fases minerals

Molt pocs estudis han tractat la interacció de l'antimoni amb fases sòlides naturals. Thanabalasingam i Pickering [40] estudien la interacció de Sb(III) amb òxids de Mn, Fe i Al. Els autors observen una sorció considerable de Sb(III) per part de MnOOH , goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) i $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorf a concentracions baixes de Sb(III) que disminueix a l'augmentar el pH. Els autors estudien l'efecte de la presència d'acetat en el grau de sorció i apunten al bescanvi iònic com a mecanisme dominant en la retenció de Sb.

Pilarski i col·laboradors [41] van modelitzar la sorció de Sb en àcids húmics mitjançant una isoterma de Langmuir. Els autors estudien l'efecte del pH i la presència de NaCl en el grau de sorció.

Tighe et al. [42] estudien la interacció de Sb(V) amb 2 sòls àcids (pH<4), hidròxid de ferro (III) amorfe i àcid hùmic. Els autors també utilitzen l'aproximació de la composició generalitzada i ajusten els resultats dels experiments en batch mitjançant isoterms de Freundlich. En el cas de l'àcid hùmic, els autors també observen una disminució del grau de sorció amb l'augment del pH. En el cas de la interacció amb Fe(OH)₃ amorf, els autors observen una retenció notable del Sb de la mateixa manera que en els sòls. Els autors proposen un mecanisme d'adsorció específic descartant també la proposta del bescanvi de Thanabalasingam i Pickering [40] però fan notar la necessitat d'experimentar amb canvis en la força iònica per elucidar més conclusions sobre el mecanisme dominant.

Watkins i col. [43] també observen una gran retenció de Sb per part de goetita sintètica. Els autors ajusten les isoterms experimentals d'adsorció en goetita sintètica mitjançant isoterms de Freundlich. Leuz i col. [44] també observen una gran afinitat de Sb per part d'aquest mineral a pH inferiors a 7 i proposen un mecanisme d'adsorció basat en complexe superficial bidentat.

Nakamaru i col. [45] estudien la mobilitat de Sb (III) en sòls agrícoles mitjançant experiments *batch*. Els autors observen coeficients de partició (K_d) entre 1 i 2065 dm³·kg⁻¹. Els autors observen els coeficients de partició més elevats en aquells sòls amb major quantitat d'òxids de Fe i Al i amb un pH més baix demostrant que aquestes fases minerals són un dels principals factors que controlen la mobilitat de Sb en sòls.

Lintschinger i col. [46] estudien la mobilitat d'Sb en sòls contaminats per la indústria de producció de compostos d'antimoni. Tot i que els autors consideren baixa la mobilitat d'aquest element, els lixiviats amb aigua dels sòls contenen concentracions de Sb entre 80 i 160 µg·dm⁻³, molt superiors als actuals límits legislatius. Els autors també apunten als òxids de Fe i Al com a principals reguladors de la mobilitat d'Sb. Meima i col. [47] també conclouen una gran capacitat sorptiva d'aquestes fases i un increment de la capacitat sorptiva de les cendres d'incineradora.

Johnson i col. [48] estudien la mobilitat d'antimoni en sòls de camps de tir. L'antimoni metàl·lic present a les bales s'oxida per l'acció ambiental i pot arribar a les aigües subterrànies. Els autors també apunten a les fases de Fe com a principals reguladors de la mobilitat d'aquest element. Posteriorment Scheinost i col. [49] identifiquen, mitjançant tècniques d'absorció de raig-X (XAS), Sb(V) adsorbit a òxids de Fe i antimoni metàl·lic com a principals espècies de Sb en els sòls estudiats per Johnson i col. Conclusions similars observen Takaoka i col. [50] en sòls contaminats a les proximitats d'una foneria.

Tot i que sembla clar que els òxids de Fe presenten una gran capacitat sorptiva de Sb i que són els principals reguladors de la mobilitat de Sb en sòls, la literatura presenta una manca d'estudis de retenció i mobilitat de Sb en sòls, especialment en condicions de pH superiors a 7. Aquesta revisió bibliogràfica posa de manifest la necessitat d'estudis que aprofundeixin en aquesta interacció i els mecanismes que la regulen. És necessari aportar evidències, mitjançant l'experimentació, que

responguin les preguntes relacionades, per exemple, amb la cinètica que governa la interacció de l'antimoni amb les diferents fases del sòl. També es necessari verificar l'aplicabilitat dels models obtinguts a partir d'experiments *batch* a sistemes experimentals més similars a sistemes reals.

3.2 Objectius

El present capítol té com a objectiu genèric l'estudi de la interacció de Sb(V); com a estat d'oxidació predominant d'antimoni en condicions òxiques amb sòls naturals d'origen carbonàtic ($\text{pH} > 7$); utilitzant l'aproximació de composició generalitzada:

- 1) Estudiar la cinètica de sorció de Sb(V) en sòls calcàris mitjançant experiments batch.
- 2) Estudiar l'equilibri de sorció de Sb(V) en sòls calcàris i els paràmetres que l'influeixen mitjançant experiments batch.
- 3) Estudiar l'aplicabilitat dels resultats obtinguts a partir d'experiments batch per predir la mobilitat d'antimoni en sistemes en columna.

3.3 Materials

3.3.1 Sòls

Els sòls utilitzats per estudiar la mobilitat de l'Sb(V) es van recollir de la comarca del Bages seguint el mateix procediment descrit al capítol 2. Corresponen a sòls no alterats per cap activitat antropogènica. La Figura 3-2 mostra la localització de les mostres utilitzades.

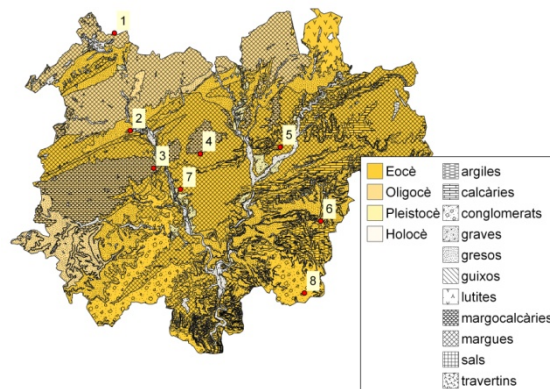


Figura 3-2. Localització a la comarca de Bages de les mostres de sòl utilitzades per a realitzar els experiments

Les mostres es van preparar seguint el mateix procediment descrit al capítol anterior. Després d'un assecatge a 40°C es va descartar la fracció $> 2\text{mm}$.

3.3.2 Caracterització físico-química del sòls

Les mostres estudiades es van caracteritzar mitjançant difracció de raigs-X (XRD) (Annex I, Figures I-1 a I-8). També es va determinar el pH, el contingut de carbonats, la pèrdua de pes a 104 °C i la pèrdua de pes a 400 °C mitjançant els mètodes descrits en el capítol 2.

El contingut de Fe “actiu” o “amorfe” es va determinar mitjançant l'extracció amb oxalat d'amoni àcid en la foscor [51]. Breument, 0.25 g de sòl molturat fins a un tamany de partícula inferior a 100 µm, es van introduir en un tub de centrífuga de 30 cm³. Al ser sòls amb un alt contingut de carbonat, es va introduir 15 cm³ d'acetat d'amoni (CH₃COONH₄) 1.0 mol·dm⁻³ ajustat a pH 5.5 amb hidròxid d'amoni (NH₄OH) al tub i es va deixar reaccionar. Al cap d'una hora es va reajustar el pH a 5.5 amb l'addició d'àcid acètic (CH₃COOH) i es va repetir el procés fins que el pH es va mantenir constant entre addicions. El sòl es va rentar i centrifugar dues vegades per retirar el Ca dissolt i es va deixar assecar a l'aire. Seguidament es van afegir 15 cm³ d'oxalat d'amoni ((NH₄)₂C₂O₄) equilibrat a pH 3 amb NH₄OH i HCl i es va situar el tub tapat en un agitador situat en la foscor una cambra termostatitzada a 25 °C. Al cap de 2 h es va centrifugar la mostra i es va recollir el sobrenadant per determinar-ne la concentració de Fe i Al mitjançant ICP-MS.

Cal remarcar que, tot i que el mètode es vàlid per extreure el Fe “amorfe”, no és del tot correcte per extreure l'Al de les fases poc ordenades [52]. Tot i això, s'ha utilitzat aquest mètode per a la determinació semiquantitativa del contingut d'Al per permetre la intercomparació dels resultats obtinguts en els experiments de sorció.

3.4 Metodologia Experimental

3.4.1 Experiments en sèrie

Per realitzar els experiments en sèrie es van utilitzar tubs de PE de 30 cm³. Les dissolucions de partida de Sb(V) es van preparar a partir de KSb(OH)₆ (VWR). La força iònica es va fixar en tots els experiments a 0.01 mol·dm⁻³ mitjançant una dissolució de NaClO₄·H₂O (Scharlau). Els experiments es van dur a terme en un agitador rotatori a 30 rpm dins d'una cambra termostatitzada a 25 ± 0.1 °C (Selecta). Per separar la fase líquida de la fase sòlida es van utilitzar filtres d'un sòl ús d'acetat de cel·lulosa amb un tamany de porus de 0.45 µm. El pH final de les dissolucions es va mesurar mitjançant un elèctrode combinat de vidre i Ag/AgCl (Crison 52 02) prèviament calibrat. La concentració de Sb a les dissolucions es va mesurar amb ICP-MS utilitzant Rh com a patró intern.

Per estudiar la cinètica de sorció i desorció de Sb(V) en sòls es van utilitzar, aproximadament, 0.5 g de sòl. La solució de partida contenia una concentració inicial de Sb(V) de 10⁻⁵ mol·dm⁻³ i la força

iònica es va fixar a $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Pels experiments amb una durada inferior a 5 h, la temperatura de la dissolució de partida es va establir prèviament al seu contacte amb el sòl. Els tubs es van agitar durant un temps determinat i seguidament, es va filtrar la dissolució i es va mesurar el pH.

Les isoterms de sorció de Sb(V) es van obtenir mitjançant un procediment similar. Aproximadament 0.5 g de sòl es van posar en contacte amb dissolucions de concentració variable de Sb(V) durant 10 dies. Seguidament es va filtrar la dissolució i es va mesurar el pH.

3.4.2 Experiments dinàmics

Per realitzar els experiments en columna es van utilitzar el muntatge experimental descrit a la Figura 3-2 i similar al proposat per Skaggs i col. [53]. Una quantitat determinada de sòl (8-10 g) es va empaquetar en una columna cromatogràfica de 10 mm de diàmetre intern amb camisa de refrigeració. L'aigua de refrigeració es va mantenir a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durant tot l'experiment mitjançant un bany termostatitzat.

Primerament, mitjançant una bomba peristàltica es va fer passar una solució resident de NaClO_4 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ per saturar el sòl durant aproximadament una setmana. El volum de solució que va passar per la columna va ser sempre superior a 100 cops el volum de porus.

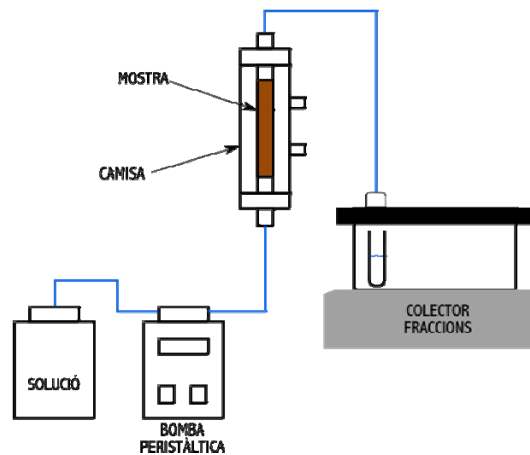


Figura 3-3. Disseny experimental dels experiments en columna

Un cop equilibrat el sòl, es va fer passar una dissolució desplaçant de Sb $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i NaClO_4 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ per estudiar la retenció de Sb per part del sòl. La sortida de la columna es va connectar a un col·lector de fraccions que recollia una fracció corresponent a 30 minuts d'experiment a cada tub. Al cap d'aproximadament 3 dies, per estudiar la desorció de Sb, es va tornar a connectar l'entrada de la bomba peristàltica a la solució resident. Passats 3 dies més, per determinar les propietats hidràuliques de la columna, es va fer passar una solució de $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaBr i $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaClO_4 . Es va mesurar el pH de cada 10 fraccions recollides per verificar l'estabilitat de la columna.

Seguint les recomanacions de Skaggs i col. [53] es va escollir Br^- com a traçador per ser un anió amb una concentració de fons baixa i amb una retenció molt baixa per part del sòl. El seu anàlisi es va dur a terme mitjançant ICP-MS.

La determinació del cabal o flux volumètric (J_w) es va realitzar al final de cada experiment mitjançant gravimetria d'un volum de dissolució corresponent a 30 minuts i considerant una densitat ideal de $1 \text{ kg H}_2\text{O} \cdot \text{dm}^{-3}$. El volum mort (V_m) del sistema experimental també es va determinar per pesada de la dissolució continguda dins els tubs del sistema. A partir de J_w i V_m es va calcular el temps mort (t_m) a partir de la següent equació:

$$t_m = \frac{V_m}{J_w} \quad (3.1)$$

Per corregir l'efecte del volum mort, t_m es va restar del temps corresponent a cada tub abans d'analitzar les dades. El temps corresponent a cada tub (t_i) va ser doncs:

$$t_i = \frac{i \cdot 30 \cdot 60}{2} - t_m \quad (3.2)$$

on, i és el número de mostra.

3.4.3 Mètodes de càlcul

Els càlculs d'especiació química es van realitzar amb el programa PHREEQC [54] que permet el càlcul geoquímic de dissolucions aquoses a baixa temperatura. En el cas de l'especiació de l'antimoni en fase aquosa, l'espècie predominant en condicions òxides a pH a partir de 3 és l'anió $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ (Figura 3-1).

Per agilitzar els càlculs en el cas dels models de transport, i tenint en compte el diagrama de predominància de la Figura 3-9 s'ha considerat que l'única espècie en dissolució de Sb és $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. Els càlculs d'especiació realitzats amb el programa en el rang de pH estudiat (pH = 5-9), suposant que el sistema experimental estava equilibrat amb aire i utilitzant la base termodinàmica recopilada per Filella i May [27], van predir que més de un 99% del contingut total en Sb estava en forma de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$.

El càlcul dels paràmetres hidràulics dels sistemes en columna es va realitzar mitjançant el codi CXTFIT [55] incorporat en el programari STANMOD [56]. Les simulacions de transport de solut es van realitzar amb el programa PHAST [57] que permet l'acoblament amb el programa PHREEQC per

calcular l'equilibri químic involucrat en el sistema. Mitjançant un algorisme d'elements finits, aquest programa és capaç de simular el transport de soluts a través d'elements en tres dimensions. D'aquesta manera, es van definir el sistemes estudiats com una columna de sòl de longitud igual a la utilitzada en el laboratori i dividida en 100 cel·les d'igual longitud.

3.5 Resultats i Discussió

3.5.1 Caracterització dels sòls

L'annex I mostra els espectres de XRD dels sòls estudiats. Com es pot observar, els sòls estudiats presenten minerals carbonàtics (calcita i dolomita) característics de la zona geogràfica estudiada. Aquest fet es reflecteix en el pH lleugerament alcalí observat en la majoria de mostres i en el contingut de carbonats.

Taula 3-1. Caracterització físico-química de les mostres de sòl estudiades

Mostra	Fe (Oxalat) [g/Kg]	Al (Oxalat) [g/Kg]	CaCO ₃ [%]	Pèrdua a 104 °C [%]	Pèrdua 400 °C [%]	pH
1	0.52	0.33	36	0.5	2.5	7.6
2	1.48	0.28	22	3.0	4.2	7.6
3	0.84	0.34	24	1.6	5.1	7.7
4	0.35	0.17	21	10.2	5.0	7.7
5	0.82	0.36	31	0.5	6.2	7.4
6	1.91	0.81	10	0.9	9.6	7.0
7	0.41	0.16	46	1.0	3.1	7.8
8	0.95	0.16	10	2.4	7.5	7.2

D'altra banda també cal destacar l'elevada la pèrdua de pes a 400 °C de les mostres 6 i 8, fet que es pot assimilar a un alt contingut de matèria orgànica. Aquests resultats concorden amb el contingut de carbonats i el pH, amdos valors els més baixos observats en el conjunt de mostres.

3.5.2 Experiments Batch

3.5.2.1. Cinètiques de sorció

La majoria de processos químics que ocorren al sòl depenen del temps de reacció. Per entendre plenament la interacció de Sb amb les diferents fases del sòl és important conèixer la cinètica involucrada en el procés.

Deixant de banda els processos químics, els fenòmens de transport juguen un paper important en la velocitat global d'un procés químic ambiental. En el cas de la interacció entre elements traça i fases

sòlides minerals, un gran nombre de processos de transport poden afectar la velocitat de les reaccions químiques:

- (1) transport a la fase líquida: ràpid i eliminat mitjançant l'agitació
- (2) transport a través de la capa de líquid a l'interfície líquid-sòlid
- (3) transport en els macroporus plens de líquid
- (4) difusió del sorbent a través dels macroporus de la superfície
- (5) difusió del sorbent a través dels microporus
- (6) processos de difusió a través del sòlid

D'altra banda, la composició del sòl, també pot afectar dràsticament la velocitat d'un determinat procés. Per exemple, les reaccions de sorció són generalment més ràpides en minerals argilosos com la caolinita i les smectites que en la vermiculita i les miques. El fet que les primeres tinguin llocs (*sites*) relativament disponibles per a la sorció i que els *sites* entre les capes de les segones estiguin parcial o totalment ocupats alenteix notablement la reacció de sorció en aquests últims.

En general, la sorció-desorció de metalls, oxoanions, radionúclids i compostos orgànics en el sòl, són notablement lents i solen estar controlats per fenòmens de difusió dins dels macroporus dels minerals i les substàncies húmiques, la retenció en *sites* de reactivitat variable, i la nucleació/precipitació superficial [1].

És per això que cal diferenciar entre la cinètica química i la cinètica global d'una reacció. La primera es pot definir com la investigació dels graus de reacció química on el transport no és el factor limitant. L'estudi de la cinètica química en el sòl és molt difícil ja és gairebé impossible eliminar els fenòmens de transport degut al gran nombre de fases minerals diferents que el componen i a l'enorme heterogeneïtat d'aquest compartiment ambiental. En el present estudi, s'han utilitzat experiments en sèrie o *batch* que consisteixen en posar l'adsorbent i l'adsorptiu en un mateix tub i agitar-los durant un temps determinat per, posteriorment, separar i analitzar la fase líquida. El principal inconvenient d'aquestes tècniques és l'agitació. Una agitació massa lenta implica un grau de reacció limitat i aparició de fenòmens transferència de massa. Una agitació massa ràpida, en canvi, pot implicar canvis en la superfície de les partícules. A més, l'agitació no exclou totalment la difusió, fet que implica la presència de fenòmens de transport i, per tant, s'observa la cinètica global de la reacció [58].

Amb l'objectiu de determinar el temps necessari per assolir l'equilibri, es va estudiar la cinètica de sorció de Sb amb els sòls estudiats. Els tubs amb sòl es van deixar equilibrar amb una solució de Sb durant 1h, 5 h, 15 h, 24 h, 2 d, 4 d i 7 dies. Seguidament es va filtrar la fase líquida i es va analitzar la concentració final de Sb mitjançant ICP-MS. La concentració a la fase sòlida es va determinar mitjançant la següent fórmula:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (3.3)$$

On q_t és la concentració a la fase sòlida després d'un temps t ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_0 la concentració inicial a la solució de partida ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), C_t la concentració a la fase líquida després d'un temps d'equilibri t ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), V el volum de la fase líquida (dm^{-3}) i m la massa de sòl (kg).

La Figura 3-2 mostra els resultats dels experiments d'estudi de la cinètica de sorció.

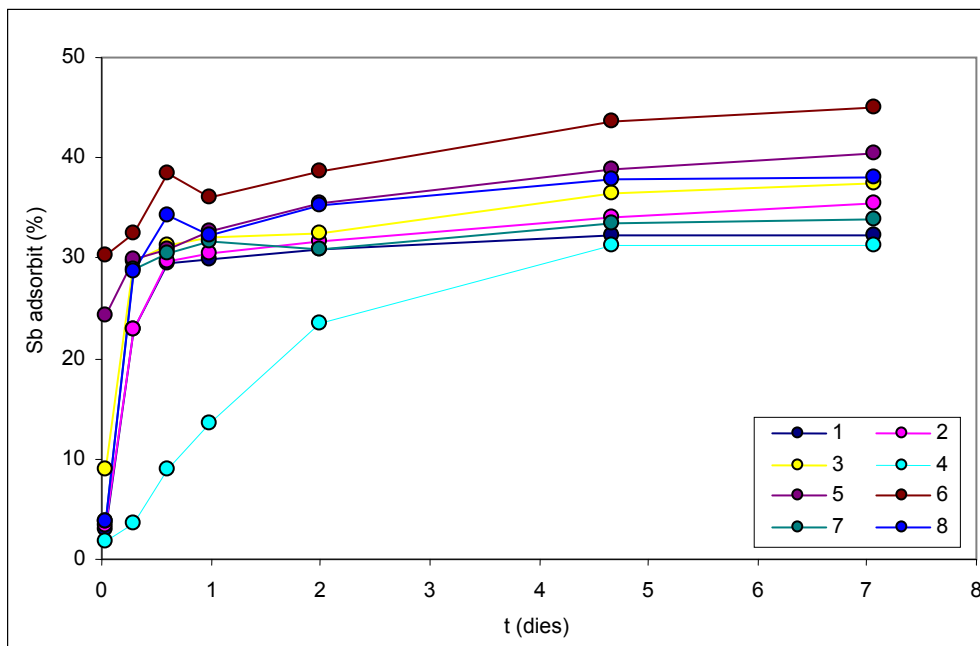


Figura 3-4. Evolució de la concentració sorbida en els sòls estudiats en funció del temps. La concentració sorbida està referida en percentatge a C_0 ($10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Com es pot observar, la reacció de sorció és significativament lenta, no assolint l'equilibri en un temps inferior a 7 dies. Aquest resultat no concorda amb els temps d'equilibri utilitzats per Tighe i col. [42], en l'únic estudi present a la literatura en què s'ha estudiat la interacció entre Sb(V) i sòls naturals. Els autors van utilitzar temps d'agitació de 24 h per estudiar la retenció de Sb(V) per part d'hidrosòls redòxics sulfúrics. Els autors basen la decisió en el temps d'equilibri amb estudis previs de sorció de Sb(V) amb àcids húmics [41] i amb oxi-hidroxids de Mn, Fe i Al [40].

Segons la Australian Soil Classification (ASC) [59] els sòls utilitzats per Tighe i col. són sòls amb un pH inferior a 4 causat per l'oxidació de materials sulfúrics, generalment FeS_2 . Tot i que les característiques geoquímiques són completament diferents als sòls utilitzats en aquest estudi, la fracció dels sòls utilitzada (<2mm) és la mateixa. Observant els resultats, sembla que els temps d'equilibri utilitzats per Tighe i col. permeten la sorció gairebé total del l'antimoni present en dissolució

a pH inferiors a 4. Això, juntament amb el fet que els sòls utilitzats sempre retenen fraccions superiors al 80 % de l'antimoni en dissolució (pH < 7), fa pensar que els experiments havien assolit l'equilibri.

D'altra banda, els sòls de Tighe i col. contenien aproximadament $95 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Fe extraïble amb oxalat d'amoni. Si aquest Fe format per fases no cristal·lines (principalment ferrihidrita (Fe_2O_3)) és el principal responsable de la retenció de l'antimoni en els sòls estudiats, sembla lògic pensar que el nombre de *sites* disponible era molt superior en el cas dels sòls australians i que la cinètica fós considerablement més ràpida. És més, els autors utilitzen una relació sòlid-líquid de $0.04 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ en els experiments de sorció, mentre que la relació sòlid-líquid dels experiments del present estudi va ser de $2.5\cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Tenint en compte el contingut de Fe extraïble amb oxalat dels sòls d'ambdós estudis, la diferència en el contingut de fases amorfes de Fe amb *sites* disponibles per a la sorció en els experiments és encara més important. Tighe i col. tampoc donen referències de la velocitat d'agitació utilitzada, paràmetre que és clau en la cinètica de sorció ja que pot afectar considerablement al transport del sorbent fins als *sites* [1,60].

Els resultats obtinguts concorden amb Leuz i col. [44]. Aquests autors van utilitzar temps d'equilibri de 7 dies per estudiar la retenció de Sb(V) per part de goetita sintètica ($\alpha\text{-FeOOH}$), un òxid de Fe cristal·lí present al sòl en quantitats abundants. Els autors basen l'elecció del temps d'agitació en resultats d'estudis prèvis dels quals no aporten detalls, amb l'excepció de la velocitat d'agitació (125 rpm).

Aquest resultat, concorda amb el temps d'equilibri observat en el present estudi i posa en dubte el temps d'equilibri utilitzat per Tighe i col. ja que els experiments de Leuz i col. també es van dur a terme a un pH de 3. L'única explicació plausible seria que la fase predominant de Fe en els sòls de Tighe i col. fós ferrihidrita i que la sorció en aquesta fase fós, degut a la seva poca cristal·linitat, considerablement més ràpida que en fases més cristal·lines com la goetita.

3.5.2.2. Models cinètics

La literatura presenta un elevat nombre d'equacions per descriure la cinètica dels processos químics que ténen lloc al sòl. D'entre aquests, s'ha intentat ajustar les dades als models de primer ordre, pseudo-segon ordre, elovich i difusió parabòlica [60,61].

Tenint en compte la següent reacció genèrica:



La velocitat de reacció és proporcional a la producte de potències de A i B i/o altres espècies. En general la velocitat de reacció es pot descriure en funció de la disminució de la concentració de reactants o l'augment de la concentració de productes per unitat de temps. Així doncs:

$$\frac{d[Y]/dt}{y} = -\frac{d[A]/dt}{y} = k_1[A]^\alpha[B]^\beta \dots \quad (3.4)$$

D'aquesta manera es defineix la reacció de primer ordre com:

$$\frac{d[Y]/dt}{y} = k_1[A] \quad (3.5)$$

I la seva forma integrada i linealitzada des de $t = 0$ fins a $t = t$ amb les condicions inicials $[A]_{t=0} = [A]_0$.

$$-\ln[A] + \ln[A]_0 = k_1 t \quad (3.6)$$

On $[A]_0$ és la concentració inicial de A. En els processos de sorció aquesta equació esdevé:

$$-\ln C_t + \ln C_0 = k_1 t \quad (3.7)$$

Molts autors han utilitzat l'equació de primer ordre per descriure reaccions corresponents a processos del sòl (veure [60] pàg 14).

Lagergren va proposar un model per explicar la cinètica dels processos de sorció basat en la capacitat de sorció del sòlid:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1}(q_e - q_t) \quad (3.8)$$

On q_e és la concentració a la fase sòlida un cop assolit l'equilibri. Integrant amb les condicions inicials $q_0 = 0$, $q_t = t$ des de $t = 0$ fins a $t = t$, obtenim:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_{p1}}{2.303} \cdot t \quad (3.9)$$

En general, els diferents autors coincideixen en què l'origen de l'equació de pseudo-primer ordre (també anomenada model de Lagergren) està relacionada amb el model cinètic en el qual la reacció a la superfície (p.e. la transició de l'estat lliure a l'estat adsorbit) és el mecanisme que controla la velocitat del procés d'adsorció [62]. Nombrosos estudis proposen l'equació de pseudo primer ordre per descriure la cinètica de sorció de metalls per sòls i fases pures [61].

Comparant el model de Lagergren amb el model de primer ordre, sembla clar que el primer descriu l'adsorció en només un tipus de *sites* i sembla lògic proposar un model que expliqui la sorció en dos tipus de *sites* diferents. Seguint aquest raonament, Ho i McKay [61] van desenvolupar un model per descriure les dades experimentals de processos de sorció en fases sòlides naturals. L'expressió del model de pseudo-segon ordre és la següent:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_e - q_t)^2 \quad (3.10)$$

I la seva forma integrada i linealitzada:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2} \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.11)$$

Els autors, apliquen satisfactòriament el seu model en sistemes on el model de pseudo-primer ordre s'ajustava correctament a les dades experimentals al principi de la reacció però se'n desviaven al cap d'un temps determinat. Aquest model ha estat utilitzat posteriorment per descriure la sorció de metalls pesants en diverses fases naturals (p.e. [63-65]).

Tot i que l'equació d'Elovich es va definir per descriure la cinètica de la sorció heterogènia de gasos en superfícies de sòlids [66], un gran nombre d'autors també l'han utilitzat per descriure la cinètica de sorció de determinades substàncies en el sòl (veure [60] pàgs 22-23). Una forma d'aquesta equació tal i com s'aplica per descriure l'adsorció de gasos a superfícies sòlides és:

$$\frac{dq_t}{dt} = X e^{-Y q_t} \quad (3.12)$$

i la seva forma integrada i linealitzada:

$$q_t = (1/Y) \ln(X/Y) + (1/Y) \ln(t) \quad (3.13)$$

On X i Y són constants en un experiment donat

L'equació de difusió parabòlica es pot utilitzar per determinar si processos de difusió controlen la velocitat de reacció. L'equació es va derivar basada en la difusió radial en un cilindre on la concentració a la superfície del cilindre és constant. Una forma simplificada de l'equació de difusió parabòlica es pot escriure com:

$$\frac{1}{t} \frac{q_t}{q_e} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D}{r^2} \right)^{1/2} \frac{1}{t^{1/2}} - \frac{D}{r^2} \quad (3.14)$$

On D és el diàmetre del cilindre i r el radi. També ha estat utilitzada per varis autors per descriure la cinètica de reaccions en constituents del sòl (veure [60] pàg 27).

Tot i que aquests models han estat utilitzats àmpliament a la literatura per descriure processos de sorció d'elements traça en el sòl o components d'aquests, p. e. [64,67,68], cal tenir en compte que la conformitat de les dades amb un determinat model no implica que aquest sigui el millor ni que es puguin proposar mecanismes basats únicament en aquest.

La Taula 3-2 resumeix els valors de r^2 obtinguts de la regressió de les dades experimentals amb els models proposats

Taula 3-2. Paràmetres r^2 resultants de la regressió de les diferents formes lineals de les equacions cinètiques estudiades.

sòl	Primer ordre	Pseudo-segon ordre	Elovich	Difusió parabòlica
1	0.389	0.995	0.778	0.483
2	0.484	0.998	0.845	0.538
3	0.490	0.998	0.783	0.941
4	0.872	0.953	0.871	0.969
5	0.858	0.998	0.941	0.969
6	0.863	0.997	0.866	0.961
7	0.340	0.997	0.682	0.480
8	0.412	0.996	0.768	0.472

Observant els gràfics de regressió lineal i els valors de r^2 obtinguts, el model que millor descriu el sistema estudiat és el de pseudo-segon ordre. La Figura 3-5 i la Taula 3-3 mostren les prediccions del model i els paràmetres obtinguts de la regressió lineal.

Com es pot observar, no s'observen diferències significatives entre la capacitat màxima de sorció dels sòls estudiats (de $1.67 \cdot 10^{-3}$ a $2.28 \cdot 10^{-3}$ mol·kg⁻¹). Només la constant de velocitat del sòl 4 presenta un valor de la constant de velocitat (0.04 kg·mol⁻¹·s⁻¹) notablement inferior als altres (de 0.34 a 0.61 kg·mol⁻¹·s⁻¹). Davant de la falta de diferències significatives en la caracterització dels sòls, aquest fet podria atribuir-se a la presència de fenòmens de transferència de massa.

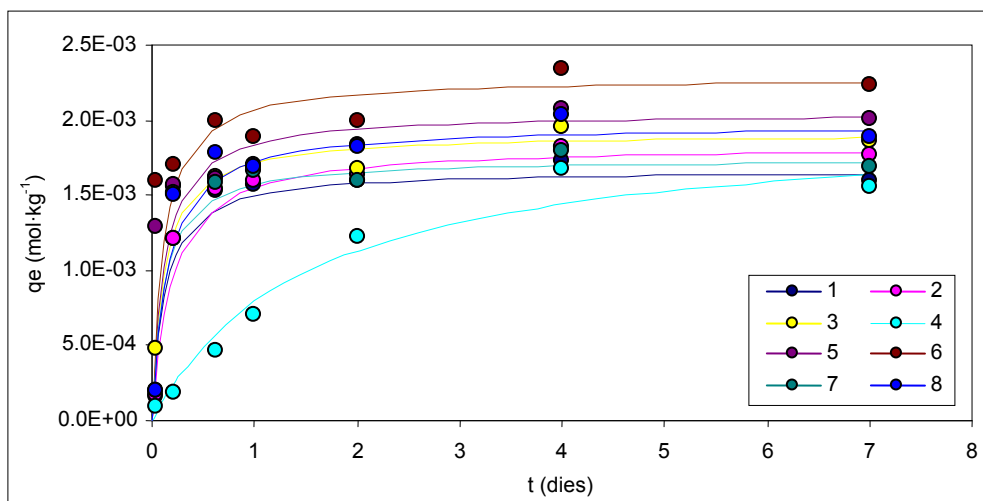
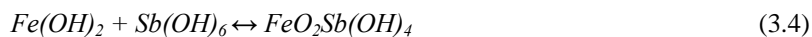


Figura 3-5. Model de pseudo-segon ordre aplicat a les dades experimentals. Les línies corresponen a la predicció del model i els punts a les dades experimentals.

Tot i que el model aplicat és coherent amb un mecanisme cinètic cal tenir en compte que la metodologia experimental aplicada (estudis en *batch*) no exclou que el model proposat estigui descrivint un reacció de velocitat aparent que vingui regulada per fenòmens de transport tals com la difusió. Si la metodologia experimental emprada hagués permès un bon contacte entre la fase sòlida i la líquida i els fenòmens de transport s'haguéssin pogut obviar des del punt de vista cinètic, el model de pseudo-segon ordre proposat seria consistent amb el mecanisme de sorció en òxids de Fe proposat per Leuz i col. [44] i Scheinost i col. [49]:



Taula 3-3. Paràmetres del model de pseudo-segon ordre aplicat a les dades experimentals

sòl	q_e (mol·kg ⁻¹)	k_{p2} (kg·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	1.67E-03	0.59
2	1.83E-03	0.34
3	1.91E-03	0.54
4	1.99E-03	0.04
5	2.05E-03	0.49
6	2.28E-03	0.48
7	1.74E-03	0.61
8	1.97E-03	0.41

No obstant això, com es discuteix més endavant en el mateix capítol, es necessiten més evidències per concloure quines són les reaccions elementals implicades en la sorció de Sb en els sòls estudiats.

3.5.2.3. Isotermes de sorció

Generalment, els fenòmens de sorció es descriuen mitjançant la relació entre l'activitat o la concentració en equilibri de l'adsorptiu i la quantitat d'adsorbat a la superfície d'una fase sòlida a una temperatura constant (isoterma). Tot i això, les isotermes de sorció són meres descripcions de dades macroscòpiques i no proven cap mecanisme de reacció. Per això cal tenir en compte que la descripció de dades experimentals a partir d'isotermes de sorció no indica que l'adsorció sigui l'únic fenomen que té lloc, sinó que el terme sorció inclou també la precipitació superficial, la substitució isomòrfica i la polimerització i per tant, aquests fenòmens poden també tenir lloc paral·lelament a l'adsorció.

Mitjançant experiments batch es va determinar la retenció de Sb(V) per part dels sòls estudiats. La Figura 3-6 mostra els resultats d'aquests experiments. El pH final de les mostres oscil·lava entre 7.4 i 7.9 i no va variar més de 0.2 unitats en les mostres corresponents a un mateix sòl.

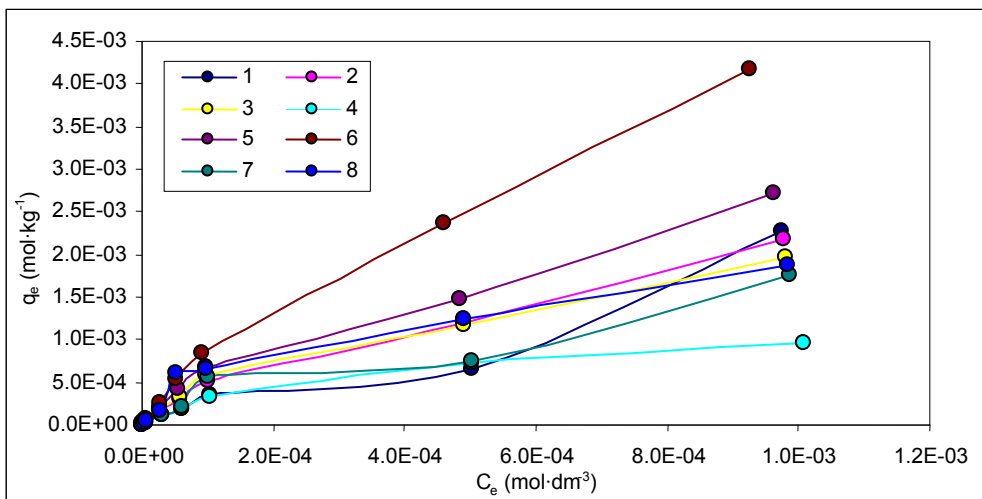


Figura 3-6. Resultats dels experiments batch d'estudi de la variació de la concentració a la fase sòlida amb la concentració a la fase líquida.

Com es pot observar, tots els sòls presenten el tipus d'isoterma L, amb un pendent decreixent a mesura que la concentració creix ja que el nombre de *sites* vacants decreix a mesura que es van cobrint. Aquest tipus de comportament es pot descriure per la gran afinitat de l'adsorptiu per part de l'adsorbent a concentracions baixes, afinitat que decreix a mesura que la concentració s'incrementa [1].

Tot i que s'observa que la capacitat sorptiva dels sòls disminueix a mesura que augmenta la concentració en equilibri a la fase aquosa (el pendent de la corba q_e - C_e disminueix), no s'ha arribat a la saturació dels sòls ja que concentracions superiors a 10⁻³ mol·dm⁻³ de Sb en la fase aquosa implicaven la precipitació de sals inorgàniques.

Recentment, Johnson i col. van determinar el producte de solubilitat de $\text{Ca}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ ($K_{so} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Sb}(\text{OH})_6^-]^2 = 10^{-12.55}$) [48]. Mitjançant el codi PHREEQC amb la base de dades termodinàmica Minteq.v4 [69] es va realitzar una simulació aproximada de la concentració Ca present a la dissolució resultant de l'equilibri amb calcita (identificada en els espectres de difracció de raigs-X de totes les mostres) en el pH més baix observat en els experiments batch. La concentració de Ca^{2+} predita va ser d'aproximadament $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fet que, segons la constant de solubilitat observada per Johnson i col., implica una concentració de saturació de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ d'aproximadament $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. És a dir, segons els experiments de Johnson i col., els experiments realitzats estaven sobresaturats en $\text{Ca}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$.

Tot i això, en estudis batch de sorció, si es mantenen les condicions experimentals constants i només es varia la concentració inicial de solut, s'observaria precipitació quan, tot i augmentar la concentració inicial d'antimoni, C_e no augmentés i si que ho fés q_e . Tot i que segons la constant determinada per Johnson i col. hi ha sobresaturació del sòlid, no s'ha observat precipitació fins a un valor de C_e superior a $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de Sb. D'altra banda, Johnson i col. no donen detalls de la determinació experimental d'aquesta constant i, per tant, s'ha considerat oportú mantenir els punts amb valors de C_e inferiors a $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Amb concentracions de partida de 10^{-7} fins a 10^{-4} de Sb(V) a la fase aquosa, Tighe i col. [42] van observar que els sòls utilitzats retenien gairebé el 100% d'antimoni per sota de pH 5. Tot i que no van realitzar experiments a pH similars als observats en el present estudi, la capacitat sorptiva dels sòls disminuïa considerablement a partir de pH 6. En els experiments duts a terme per Leuz i col. [44] i els detallats en el capítol també s'observen resultats similars estudiant l'efecte del pH en la sorció de Sb(V) en goetita.

Tot i això, Tighe i col. van realitzar els experiments amb sòls acídics de naturalesa completament diferent als del present estudi, en els quals la presència de minerals carbonàtics fa que el pH d'equilibri sigui sempre superior a 7. Aquest fet podria justificar que la retenció observada en els sòls del present estudi estigui compresa entre el 3 i el 30 % del total de Sb present en dissolució, molt inferior als valors observats per Tighe i col. amb concentracions de partida similars. A més, el fet que aquest comportament també es repeteixi en els experiments de Leuz i col. amb goetita i els detallats en el capítol 4, apunta cap als òxids de Fe com a la fase que controla la mobilitat de Sb en els sòls estudiats.

3.5.2.4. Models de sorció

Per tal de modelitzar el comportament dels sòls estudiats s'ha intentat ajustar les dades experimentals obtingudes a diferents models. La falta de models específics d'adsorció de Sb(V) amb

totes les fases presents en els sòls estudiats, conjuntament amb dificultat de caracterització d'aquests fa que sigui inviable l'aplicació de models mecanístics per descriure les dades obtingudes. Per això s'ha intentat obtenir els paràmetres de les isoterms de Freundlich i Langmuir mitjançant una regressió lineal per mínims quadrats.

La isoterma de Freundlich es va desenvolupar per descriure l'adsorció de gasos i soluts i és un model empíric de sorció àmpliament utilitzat també en sòls [70]:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/l} \quad (3.15)$$

On K_f és el coeficient de distribució i n és un factor de correcció. Els paràmetres K_f i n es poden obtenir a partir de la forma linealitzada de l'equació i de les dades experimentals:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{l} \ln C_e \quad (3.16)$$

El principal inconvenient de la isoterma de Freundlich és que els paràmetres K_f i l no ténen un significat físic o químic determinat i s'han de determinar experimentalment. Publicacions recents sobre la sorció de fenols en carbó activat i resines, suggereixen que el valor n esta relacionat amb les propietats mol·leculars de l'absorbent i l'absorbat [71,72]. Tot i això, és difícil verificar aquesta relació en el present estudi degut a la heterogeneïtat de les fases sòlides utilitzades.

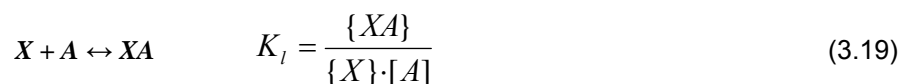
L'equació de Freundlich tampoc contempla un màxim de sorció. El terme únic de l'equació implica que l'energia d'activació en una superfície homogènia és independent de la cobertura superficial, és a dir, la capacitat sorptiva dels adsorbents és il·limitada. Aquest punt queda resolt amb l'equació de Langmuir desenvolupada, històricament, per descriure l'adsorció de mol·lècules de gas en una superfície plana [73].

$$q_e = K_l C_e \Gamma_{\max} / (1 + k C_e) \quad (3.17)$$

Que en forma lineal esdevé:

$$C_e / q_e = 1 / K_l \Gamma_{\max} + C_e / \Gamma_{\max} \quad (3.18)$$

En el cas de sorció d'espècies dissoltes en fases sòlides, el model de Langmuir es correspon a la següent reacció genèrica:



On $\{XA\}$ correspon al nombre de *sites* ocupats i $[A]$ a la concentració d'adsorbat. Alguns autors, identifiquen el paràmetre Γ_{max} com el nombre màxim de *sites* i, per tant, com la capacitat màxima de sorció per unitat de superfície del sòlid.

Les assumpcions de Langmuir quan va desenvolupar el model eren:

- L'adsorció té lloc en superfícies planes que tenen un nombre limitat de *sites* idèntics que només poden retenir una mol·lècula
- L'adsorció és reversible
- No hi ha moviment lateral de les mol·lècules a la superfície
- L'energia d'adsorció és idèntica per a tots els *sites* i no depen de la cobertura superficial i no hi ha interacció entre les mol·lècules d'adsorbat.

La majoria d'aquestes assumpcions no es compleixen en els sòls, fet que obliga a fer servir l'equació de Langmuir amb finalitats merament qualitatives i descriptives i no inferir-ne detalls dels mecanismes que governen el procés. Tot i això, nombrosos autors han utilitzat la isoterma de Langmuir per descriure processos de sorció en sòls (p.e. [74,75]).

Redlich i Peterson també van desenvolupar una isoterma de tres paràmetres i que involucra característiques de la isoterma de Langmuir i la de Freundlich [76]:

$$q_e = AC_e / (1 + BC_e^g) \quad (3.20)$$

En aquest cas, no existeix una forma lineal de l'equació, fet que implica la utilització de mètodes no-lineals de regressió. Amb la finalitat d'obtenir els paràmetres que millor s'ajusten a les dades experimentals, s'ha utilitzat les eines incloses dins el programari MATLAB.

La Taula 3-4 mostra els valors dels coeficients de regressió resultants de la regressió dels paràmetres de les diferents isotermes i les dades experimentals. Seguint les indicacions de Ho [77], s'ha considerat oportú incloure el coeficient χ^2 per analitzar l'ajust dels models proposats a les dades experimentals. Aquest coeficient es calcula com:

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad (3.21)$$

on $q_{e,m}$ és el valor de la concentració a la fase sòlida ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) predit pel model a la concentració d'equilibri a la fase aquosa (C_e) que experimentalment dóna una concentració a la fase sòlida q_e .

Taula 3-5. Comparació dels coeficients de regressió r^2 i χ^2 resultants de l'ajust dels tres models empírics d'isotermes estudiats a les dades experimentals.

	Freundlich		Langmuir		Redlich-Peterson	
	r^2	χ^2	r^2	χ^2	r^2	χ^2
1	0.984	2.83E-04	0.409	7.08E-04	0.917	3.39E-01
2	0.989	1.47E-04	0.888	6.05E-03	0.966	3.69E-01
3	0.988	2.32E-04	0.935	2.19E-03	0.936	3.52E-01
4	0.983	1.70E-04	0.988	1.19E-01	0.860	2.00E-01
5	0.990	2.37E-04	0.895	4.68E-03	0.957	4.55E-01
6	0.996	1.49E-04	0.903	3.67E-03	0.977	6.61E-01
7	0.978	3.40E-04	0.705	5.39E-04	0.930	2.93E-01
8	0.961	8.31E-04	0.949	1.57E-01	0.829	3.78E-01

Com es pot observar, els millors valors tant del coeficient r^2 com del valor χ^2 s'obtenen per a la isoterma de Freundlich. És important destacar de la Taula 3-6, el fet que la utilització única del coeficient de determinació r^2 porta a conclusions dubtoses ja que, tot i que aquest coeficient és superior en gairebé tots els casos pel model de Redlich-Peterson respecte el model de Langmuir, gràficament es pot comprovar que el model de Langmuir s'ajusta molt millor que el de Redlich-Peterson a les dades experimentals en el rang de concentracions estudiat (Figura 3-8). La definició del coeficient de determinació r^2 implica que en el cas de jocs de dades en què la variable independent pren valors en un rang que abarca diferents ordres de magnitud, aquest valor està notablement condicionat per la desviació entre el model i les dades experimentals en els valors més elevats de la variable dependent. La solució recau en fer servir coeficients que mesurin la desviació relativa entre el valors proposats pel model i les dades experimentals o bé utilitzar mètodes de regressió on el pes de cada mostra estigui condicionat en funció del seu ordre de magnitud.

La Figura 3-7 mostra les prediccions del model de Freundlich en el rang experimental estudiat. Com es pot observar, el model prediu correctament els valors experimentals obtinguts. La Taula 3-7 mostra els paràmetres K_f i l de la isoterma de Freundlich obtinguts per als sòls estudiats. Els paràmetres n observats són molt similars en tots els casos i només hi ha una lleugera variació entre els valors de K_f observats per als diferents sòls que, en aquest cas, és proporcional a la capacitat de retenció de Sb de les diferents mostres. El sòl 6 presenta el valor més elevat de K_f , fet que podria ser atribuïble a l'elevat contingut de matèria orgànica d'aquest sòl. Els valors de K_f observats són molt inferiors als que van observar Tighe i col. (85-1230 L·kg⁻¹). La diferència entre el contingut de Fe amorf i el pH dels sòls d'ambdós estudis podria ser una explicació plausible d'aquesta diferència i aportaria més evidències a la hipòtesi que els òxids de Fe controlen la mobilitat d'Sb en els sòls estudiats.

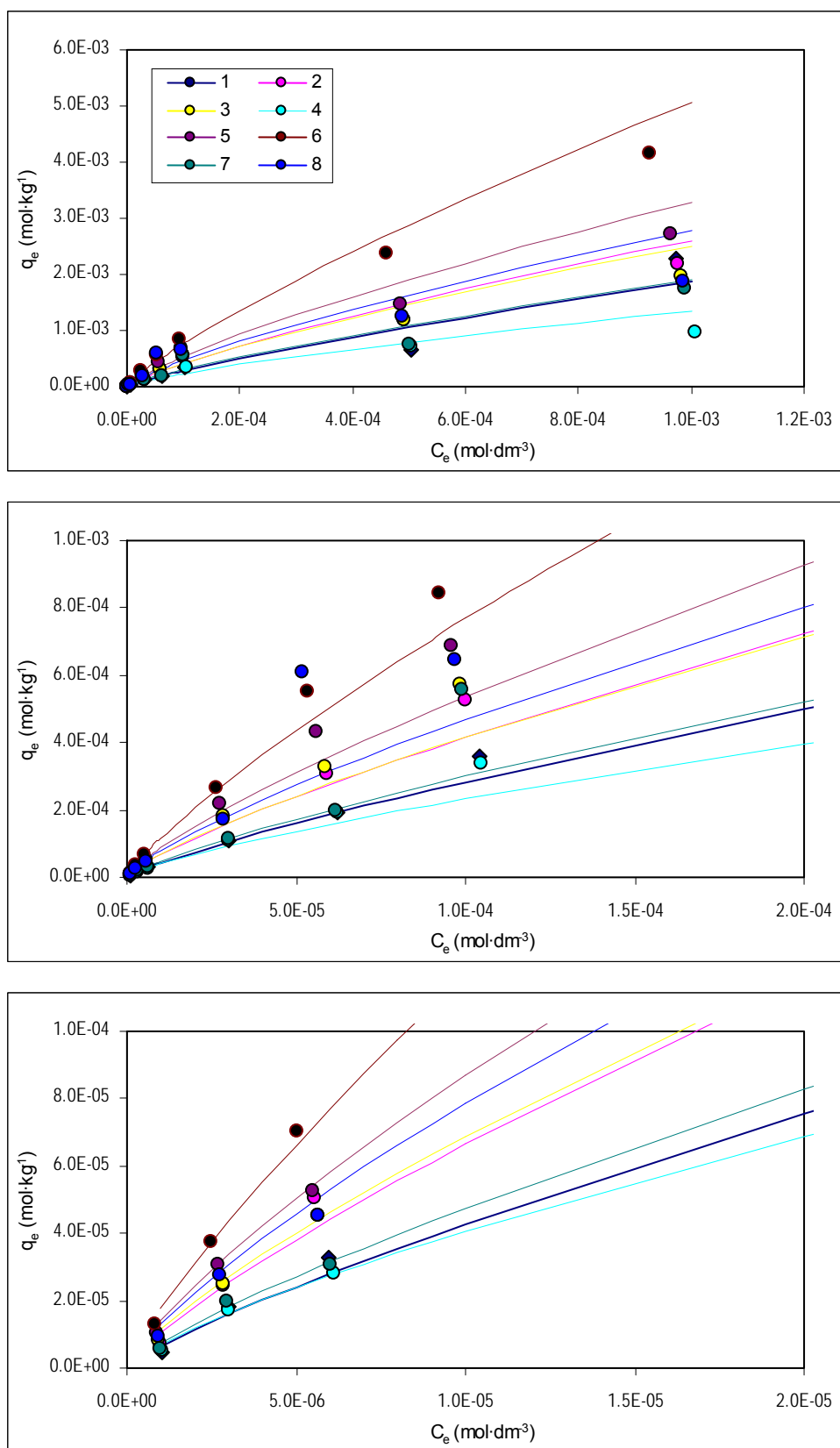


Figura 3-7. Model de Freundlich aplicat a les dades experimentals. Les línies corresponen a les prediccions del model i els punts als valors observats experimentalment.

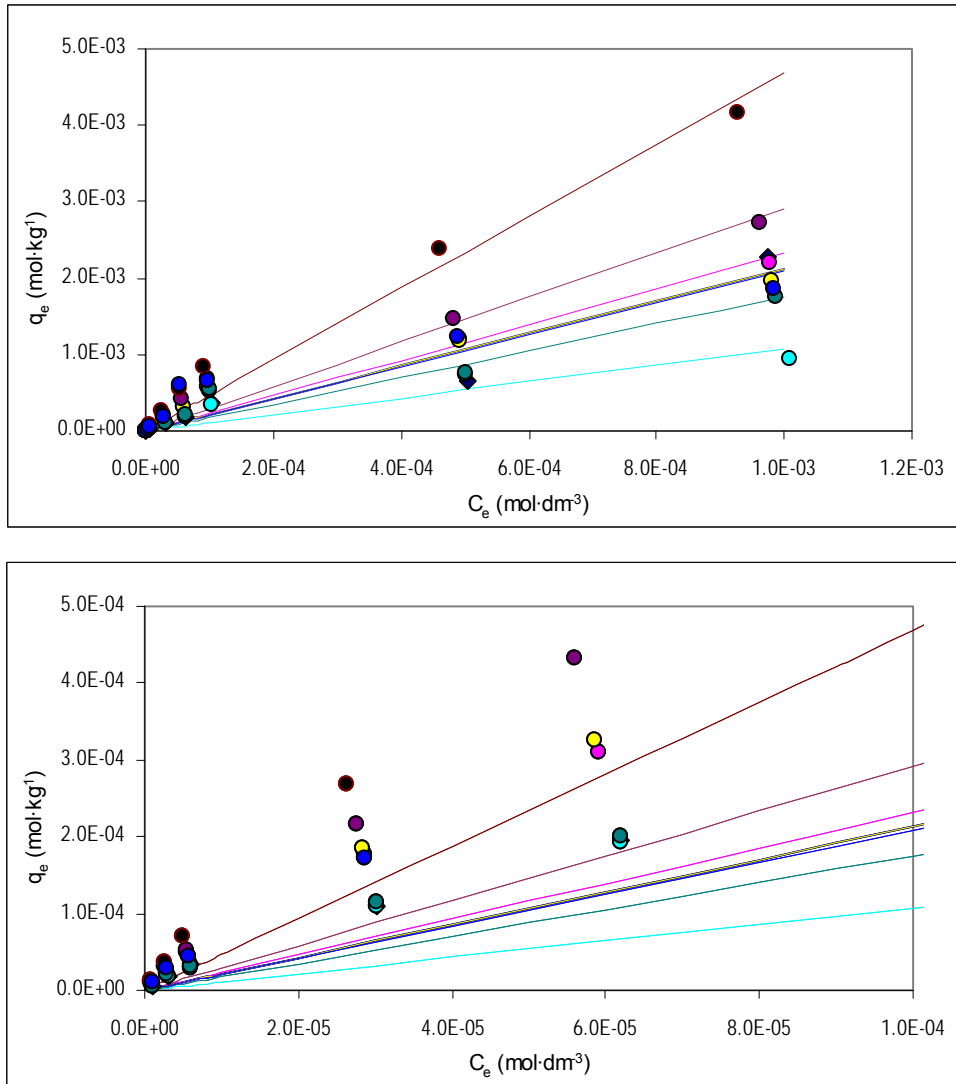


Figura 3-8. Model de Redlich-Peterson aplicat a les dades experimentals. Les línies corresponen a les prediccions del model i els punts als valors observats experimentalment.

Taula 3-7. Paràmetres resultants d'ajustar les dades experimentals a la isoterma de Freundlich

	K_f	l
1	0.54	1.22
2	0.64	1.25
3	0.55	1.28
4	0.26	1.31
5	0.77	1.27
6	1.45	1.22
7	0.48	1.25
8	0.59	1.29

Observant la relació entre els valors de K_f i n obtinguts i els diferents paràmetres físico-químics de les mostres, s'obtenen resultats significatius. La Taula 3-8 mostra els valors dels coeficients de correlació i la probabilitat (p) d'obtenir una correlació tan gran com la obtinguda de forma aleatòria quan realment no hi ha correlació. En general se sol agafar el criteri d'afirmar que hi ha correlació quan els

valors p són inferiors a 0.05 i, per tant, el resultat és estadísticament significatiu. Els valors de K_f observats presenten una correlació positiva amb el contingut de Fe i Al extraïbles amb oxalat (Taula 3-8). També s'observa una correlació significativa amb la pèrdua de pes a 400 °C. D'altra banda, no s'observa cap correlació entre els paràmetres físico-químics dels sòls estudiats i els valors l resultants de la regressió entre les dades experimentals i el model de la isoterma de Freundlich.

Taula 3-8. Coeficients de correlació (R) i valors p entre els paràmetres obtinguts de la isoterma de Freundlich.

	Coeficient de correlació		Valor p	
	K_f	l	K_f	l
<i>Fe-oxalat</i>	0.85	-0.44	0.007	0.272
<i>Al-oxalat</i>	0.94	-0.61	0.001	0.105
<i>CaCO₃</i>	-0.44	-0.23	0.272	0.592
<i>Pèrdua a 104 °C</i>	-0.50	0.68	0.208	0.063
<i>Pèrdua 400 °C</i>	0.74	0.05	0.036	0.901
<i>pH</i>	-0.81	0.26	0.014	0.542

Aquestes correlacions no són d'extranyar si tenim en compte que els grups funcionals de les fases de Fe i Al, especialment els hidroxils en el cas dels òxids i hidròxids, juguen un paper important en la retenció d'ions mitjançant processos d'adsorció. També la matèria orgànica presenta capacitats sorptives degut a la seva gran àrea superficial i als grups funcionals presents (carboxils, quinones, fenòlics i enòlics) i sembla que influeix en la retenció de Sb(V). De fet, Leuz i col. [78] ja van observar una gran afinitat entre la goetita i Sb(V) per sota de pH 8, amb el màxim de sorció per sota de pH 6.

D'altres estudis també observen l'afinitat de les substàncies húmiques presents en el sòl per l'antimoni. Pilarski i col. [41] conclouen que els àcids húmics són capaços de retenir quantitats significatives de Sb (III). Tot i això, aquest comportament no es reproduïx en el cas de Sb(V), essent limitada l'afinitat de l'àcid húmich estudiat amb aquesta espècie. Tighe i col. també observen aquest comportament a pH inferiors de 7. No obstant, a pH similars als observats en els experiments del present estudi, la retenció de Sb(V) present en dissolució és gairebé nul·la, mentre que en el cas de l'hidròxid de Fe amorf Fe(OH)₃ és superior al 95% a pH 6.5 (el pH més elevat estudiat per Tighe i col.).

Steely i col. [79] estudien l'associació de l'antimoni amb les substàncies húmiques de sòls procedents de camps de tir i de cultiu d'orquídies. Utilitzant mètodes d'extracció selectiva, els autors caracteritzen les substàncies húmiques dels sòls i, tot i que observen que una part de l'antimoni està associat a les fraccions húmiques dels sòls, el seu estudi no presenta una caracterització exhaustiva dels sòls i dificulta la interpretació i comparació dels resultats obtinguts.

Scheinost i col. també estudien la mobilitat i especiació de l'antimoni procedent de munició en camps de tir [49]. Els autors utilitzen tècniques espectroscòpiques de llum sincrotró (EXAFS i XANES) per caracteritzar les espècies d'antimoni presents al sòl. Tot i que els sòls estudiats presenten una gran variabilitat en termes de material mare, pH, contingut de matèria orgànica i concentració de Sb, les

úniques espècies observades en els sòls estudiats són Sb(V) adsorbit a òxids de Fe i Sb(0) metàl·lic procedent de les bales.

Mitsunobu i col. [22] també van estudiar mitjançant tècniques espectroscòpiques de llum sincrotró (EXAFS i XANES) l'especiació de Sb en els sòls sotmesos al drenatge àcidic d'antigues mines. Els resultats obtinguts concorden amb els de Scheinost i col. en què l'antimoni s'observa en el sòl associat a les fases de Fe(III).

La bona correlació entre les K_f obtingudes i el contingut de Fe i Al extraïbles amb oxalat present al sòl, juntament amb les evidències d'estudis anteriors, fan pensar la mobilitat de Sb(V) en els sòls estudiats ve controlada principalment per les fases d'òxids de Fe. Aquest resultat és destacable ja que, tot i que el pH d'equilibri observat en els experiments és lleugerament bàsic i la sorció es veu desafavorida [78], la capacitat de retenció dels sòls carbonàtics estudiats és considerable.

3.5.3 Experiments en continuu

El transport de la matèria en la fase líquida d'un medi porós té lloc mitjançant processos d'advecció i dispersió-difusió. L'advecció mou el centre de masses mentre que la dispersió i la difusió causen l'escampament de les partícules al voltant d'aquest. Els efectes de la dispersió i la difusió són macroscòpicament iguals però, a nivell microscòpic, la dispersió és causada per la diferència de velocitats en un fluid que és mou i només té lloc amb la presència de processos advectionals. La difusió, en canvi, és causada per l'energia termocinètica de les mol·lècules i la transferència de massa té lloc a través de diferències en els potencials químics.

Pel transport en medis porosos, la relativa importància de la dispersió i la difusió depèn de la magnitud del flux advectional. En general, la difusió domina a fluxes petits o a distàncies curtes mentre que la dispersió esdevé important a mesura que augmenta el flux. En molts sistemes naturals, la dispersió domina l'escampament del solut, a menys que el flux advectional sigui zero o molt petit. En sediments saturats de llacs i oceans, els fluxes advectionals solen ser molt petits, permetent a la difusió dominar el procés de distribució de mol·lècules. Els repositoris de residus artificials també són un clar exemple on la difusió controla el procés de transport.

En general, la dificultat d'estudiar els processos de difusió i dispersió per separat en sistemes reals, porta a l'agrupació dels coeficients de dispersió i difusió en un sòl paràmetre anomenat coeficient de dispersió hidrodinàmic (D_h) [80]:

$$D_h = D_{dispersiu} + D_{difusiu} \quad (3.22)$$

En general el transport unidimensional de soluts reactius en un sòl homogeni sotmesos a processos de sorció, degradació de primer ordre i producció d'ordre zero es pot descriure mitjançant el model de advecció-reacció-dispersió (ARM) [55]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta \cdot c_r + \rho_b \cdot q) = \frac{\partial}{\partial x}(\theta D_h \frac{\partial c_r}{\partial x} - J_w \cdot C) - \theta \cdot \mu_l \cdot c_r - \rho_b \cdot \mu_s \cdot q + \theta \cdot \gamma_l(x) + \rho_b \cdot \gamma_s(x) \quad (3.23)$$

On c_r és la concentració resident o promitjada pel volum de la fase líquida, θ és el contingut volumètric d'aigua (porositat), J_w és el flux volumètric d'aigua, ρ_b és la densitat del sòl, μ_l i μ_s són els coeficients de primer ordre per la degradació del solut en la fase líquida i adsorbida, respectivament; γ_l i γ_s el coeficient de producció d'ordre zero per les fases líquida i adsorbida, respectivament; x és la distància i t és el temps.

En el cas del transport reactiu estudiat, no es considera degradació ni producció de solut, ja que tota la massa de Sb que es transporta es conserva, ja sigui a la fase líquida o bé adsorbida en el sòl. Així doncs, l'equació anterior es veu resumida a:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta \cdot c_r + \rho_b \cdot q) = \frac{\partial}{\partial x}(\theta D_h \frac{\partial c_r}{\partial x} - J_w \cdot C) \quad (3.24)$$

Per determinar les propietats hidràuliques del sistema és necessari utilitzar un solut que no estigui present en el sistema i que no s'adsorbeixi en el sòlid, anomenat traçador. D'aquesta manera l'equació anterior queda simplificada a:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta \cdot c_r) = \frac{\partial}{\partial x}(\theta D_h \frac{\partial c_r}{\partial x} - J_w \cdot C) \quad (3.25)$$

Coneixent, la longitud de la columna (L), J_w , i incloent les condicions de contorn corresponents al sistema és poden obtenir, a partir d'una corba de c en funció de t a la sortida de la columna (corba *breakthrough* i utilitzant un algoritme de mínims quadrats), la velocitat aparent de l'aigua (v_{H2O}) i D_h . En el nostre cas, les condicions de contorn venen definides per l'absència de solut en el sòlid a l'inici de l'experiment

$$c_r(x, 0) = 0$$

i un grau de concentració $[Br^-] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a l'entrada de la columna a temps 0.

$$c_r(0, t < 0) = 0$$

$$c_r(0, t > 0) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Amb l'objectiu de validar l'aplicabilitat dels models desenvolupat a partir de les dades obtingudes dels experiments en *batch* es van realitzar en columna amb els sòls 1, 6, 7 i 8. Els sòls 1 i 7 es van escollir degut al seu alt contingut en carbonats i els sòls 6 i 8 pel seu elevat contingut en matèria orgànica.

3.5.3.1. Propietats físiques i hidràuliques de les columnes

Per tal de determinar les propietats hidràuliques de cada sistema sòl-columna és va fer passar una dissolució de NaBr $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ per cada sistema en les mateixes condicions en què prèviament s'havien realitzat els experiments amb Sb. Utilitzant un recol·lector de fraccions automàtic, es van recollir mostres a la sortida de la columna cada 30 minuts.

La Figura 3-9 mostra els resultats dels experiments per determinar les propietats hidràuliques del cada sistema sòl-columna.

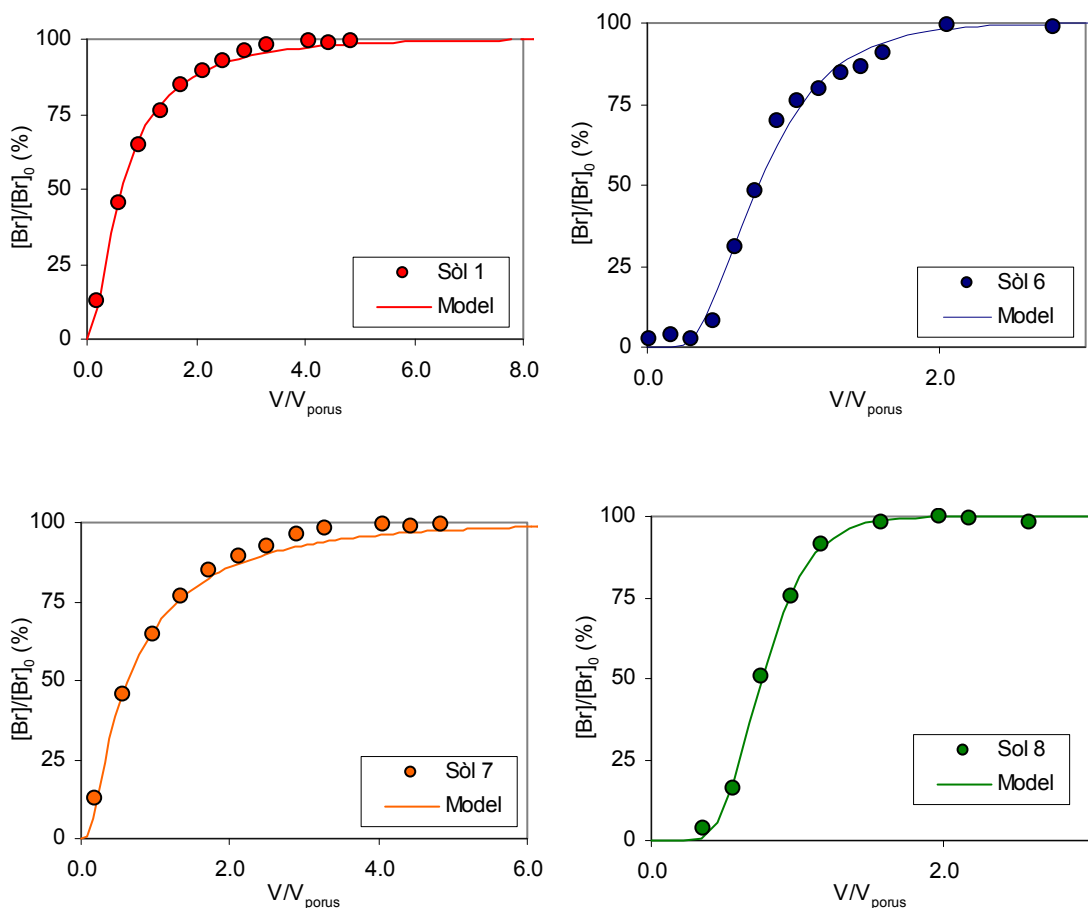


Figura 3-9. Corbes breakthrough de Br⁻. Les unitats de Br⁻ estan referides a la concentració inicial ($10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) i el temps esta expressat en funció del volum de dissolució referida al volum de porus. Les línies sòlides representen els resultats del model hidràulic obtingut amb el codi CXTFIT.

Per calcular els valors de D_h i v_{H_2O} es va utilitzar el codi CXTFIT [55] implementat en el programari STANMOD [56]. Com a input el programa demana la concentració en funció del temps en una posició de la columna, en aquest cas la sortida; la concentració inicial en el sòl i la concentració de la dissolució. A partir d'un algoritme de regressió de mínims quadrats i utilitzant la solució de l'equació anterior, el programa obté els valors de D_h i v_{H_2O} que resulten en una menor diferència entre els resultats experimentals i el model teòric. A partir de v_{H_2O} es pot calcular θ utilitzant les característiques de cada sistema (J_w, A) [81]:

$$v_{H_2O} = \frac{J_w}{A \cdot \theta} \quad (3.26)$$

La Taula 3-9 mostra els paràmetres hidràulics que caracteritzen cada sistema sòl-columna:

Taula 3-9. Característiques hidràuliques dels experiments en columna

		Sòl 1	Sòl 6	Sòl 7	Sòl 8
pes	(g)	8.267	6.391	8.354	6.573
longitud	(cm)	7.7	6.6	8.4	6.2
J_w	($cm^3 \cdot s^{-1}$)	0.023	0.0075	0.0216	0.0225
t_m	(s)	3660	11510	4698	3177
volum total	(cm^3)	6.05	5.16	6.04	4.85
temps residència	(s)	4636	10577	4213	7099
porositat (θ)	-	0.29	0.26	0.23	0.55
ρ_b	$kg \cdot m^{-3}$	1367.0	1238.5	1266.3	1356.5
v_{H_2O}	$m \cdot s$	1.66E-05	6.21E-06	1.99E-05	8.69E-06
D_h	$m^2 \cdot s^{-1}$	8.31E-07	5.17E-08	1.29E-06	2.92E-08

Com es pot observar a la Figura 3-9, el model de convecció-dispersió descriu satisfactòriament les dades obtingudes. Aquest fet indica que el traçador utilitzat (Br^-) compleix les característiques requerides per determinar els paràmetres hidràulics del sistema [53]:

- El traçador no ha d'experimentar fenòmens de sorció en grau significatiu. És a dir, el retard experimentat ha de ser pròxim a 1.
- El traçador no presenta una concentració significativa de partida en el sòl, $[Br^-]_0 = 0$.
- El traçador no és degradat químicament o biològicament durant l'experiment.

D'altra banda, les propietats intrínseques dels sistemes estudiats presenten una variabilitat considerable. Tot i que les longituds de les columnes són similars i que la bomba peristàltica es va operar en condicions idèntiques a tots els experiments, els valors de D_h i θ són significativament diferents a cada experiment.

En general, la porositat d'un sòl típicament decreix a mesura que el tamany de partícula creix. Aquest fet sol ser degut a la formació d'agregats de partícules en sòls de textura fina quan pateixen processos biològics. L'agregació de partícules aporta una major resistència a la compactació. Tot i

això, el fet de preparar al laboratori les columnes, dificulta la interpretació dels resultats hidràulics obtinguts respecte les característiques físico-químiques del sòl. La porositat i la dispersivitat obtingudes són, principalment, resultat del procés de compactació del sòl durant la preparació de les columnes. Per facilitar l'experiment i evitar l'aparició de canals preferents, es van compactar les columnes manualment, fet que impedeix la comparació de les propietats hidràuliques obtingudes amb les característiques dels sòls utilitzats. A més, a jutjar pels diagrames de XRD, els quatre sòls presentaven una composició mineral molt similar fet que dificulta la identificació dels paràmetres que més influeixen en la capacitat de retenció d'antimoni.

3.5.3.2. Estudi del retard de Sb(V)

Per estudiar la mobilitat de Sb(V) en un sistema amb característiques més similars a un sòl real, es va fer passar una dissolució 10^{-5} mol·dm⁻³ de K₂Sb(OH)₆ i 10^{-2} mol·dm⁻³ de NaClO₄ per unes columnes termostatitzades a 25 °C. Un cop equilibrades les columnes amb una solució desplaçant amb 10^{-2} mol·dm⁻³ de NaClO₄ es va fer passar la dissolució d'antimoni durant aproximadament 3 dies per obtenir les corbes *breakthrough*. Seguidament, es va tornar a fer passar la dissolució desplaçant per tal d'estudiar la desorció de l'antimoni retingut prenent obtenir el que s'anomena corba de desplaçament.

El pH de la dissolució de sortida es va mesurar cada 10 tubs (15 h) i es va determinar una variació inferior a 0.3 unitats durant cada experiment. Les dissolucions equilibrades amb els sòls 1 i 7 presentaven un valor promig en l'experiment en columna molt similar a l'observat en els experiments batch (7.9 en columna respecte 7.9 en el batch pel sòl 1 i 7.8 respecte 7.9 pel sòl 7). Els sòls 6 i 8, en canvi, presentaven una major diferència entre el pH observat en els experiments batch i els experiments en columna. Concretament, la dissolució de sortida de la columna amb el sòl 6 va presentar un pH promig de 8.3 respecte el 7.5 observat en els experiments en *batch* i 7.8 en columna respecte 7.4 en sèrie pel sòl 8. Tot i això, aquestes diferències no es va considerar significatives.

Les condicions experimentals es van escollir per simular el comportament de la capa més superficial del sòl respecte la infiltració d'aigua amb alt contingut de Sb. Les velocitats d'infiltració obtingudes en els experiments són de l'ordre de magnitud de les que es podrien obtenir en llims, entre els sòls argilosos i sorrencs [81].

Les Figures 8 i 9 mostren el resultat dels experiments de sorció i desorció de Sb en columna pels sòls 1, 6, 7 i 8.

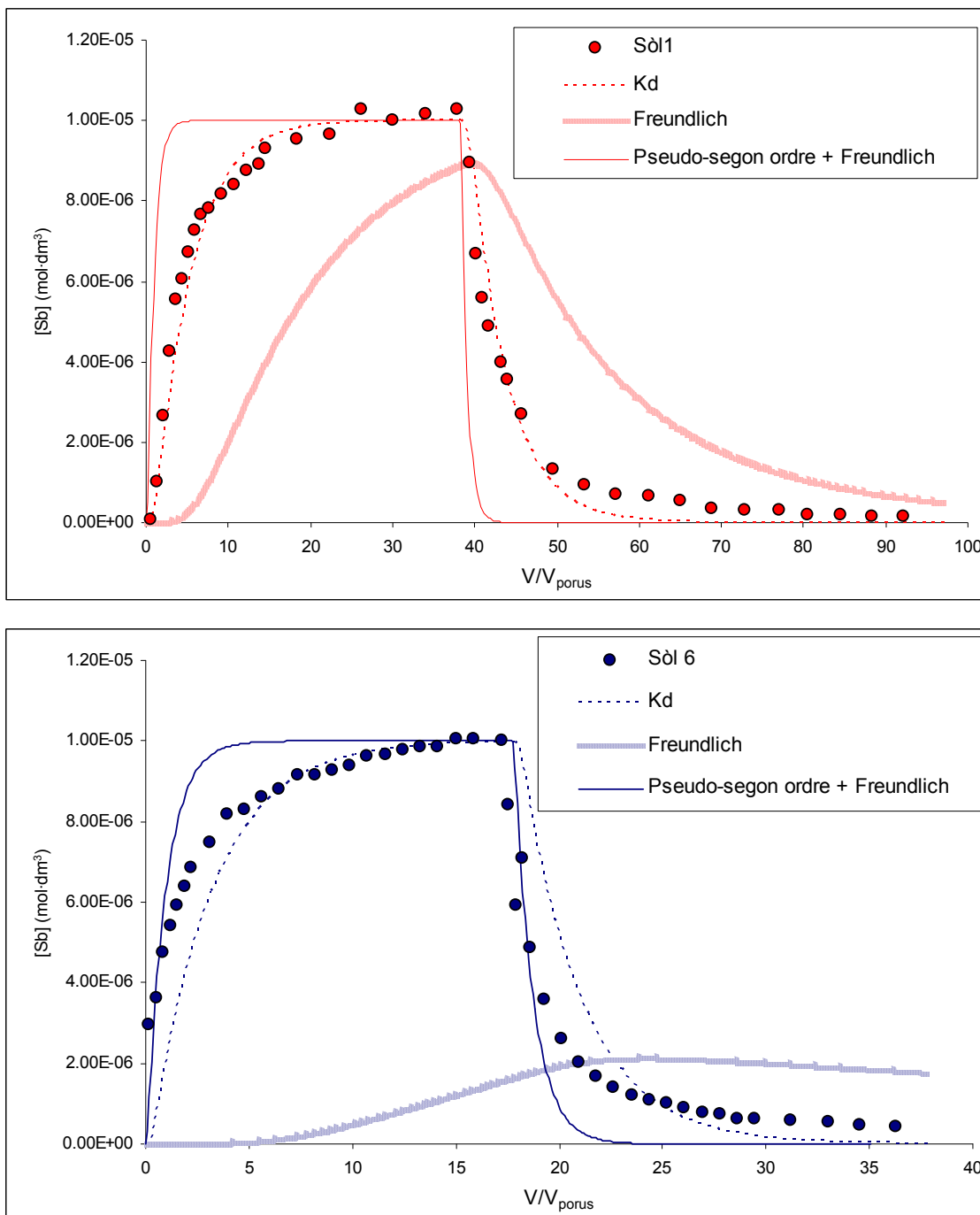


Figura 3-10. Corbes breakthrough i de desplaçament de Sb en el sòls 1 i 6. Les línies representen les prediccions dels diferents models estudiats.

Com es pot observar, tots els sòls són capaços de retenir el Sb present a la fase mòbil tot i que el temps de residència dels sistemes experimentals estudiats és molt inferior al necessari perquè els experiments batch assolissin l'equilibri. D'altra banda, també s'observa que l'antimoni retingut a la fase sòlida s'allibera gairebé amb la mateixa rapidesa amb que s'ha sorbit i de forma gairebé completa, indicant la reversibilitat de la reacció de sorció que té lloc en els sòls. El sòl que més ràpidament assoleix l'equilibri és el 6, seguit de 8, 1 i 7. Tot i que les diferències experimentals

dificulten la comparació, aquesta tendència és la mateixa que l'observada en els experiments *batch* destinats a estudiar la cinètica.

Mitjançant el codi CXTFIT, i a falta de codis que incorporessin models més complexos, s'ha intentat modelitzar el comportament dels sòls estudiats mitjançant un coeficient de distribució. El model del coeficient de distribució és anàleg a una isoterma de Freundlich d'exponent $n = 1$:

$$q_e = K_d \cdot C_e \quad (3.27)$$

En aquest cas, K_d s'anomena coeficient de partició i té unitats de $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Aquest model no s'ha utilitzat per modelar els experiments *batch* ja que implica que les isoterms q_e vs C_e han de tenir un pendent constant, fet que no es complia en l'ampli rang de concentracions estudiat en els experiments *batch*.

L'equació d'advecció-reacció-dispersió esdevé:

$$R \frac{\partial c_r}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_r}{\partial x^2} - v_{H_2O} \frac{\partial c_r}{\partial t} \quad (3.28)$$

On R s'anomena factor de retard i s'expressa:

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (3.29)$$

El codi CXTFIT permet ajustar les dades obtingudes al model del coeficient de distribució mitjançant un algoritme de regressió de mínims quadrats. Es va suposar que les propietats hidràuliques de la columna no havien variat en el temps i s'ha utilitzat el valor de v_{H_2O} obtingut mitjançant el traçador. També es va incloure el coeficient de dispersió de Sb (D_h) com a paràmetre a ajustar.

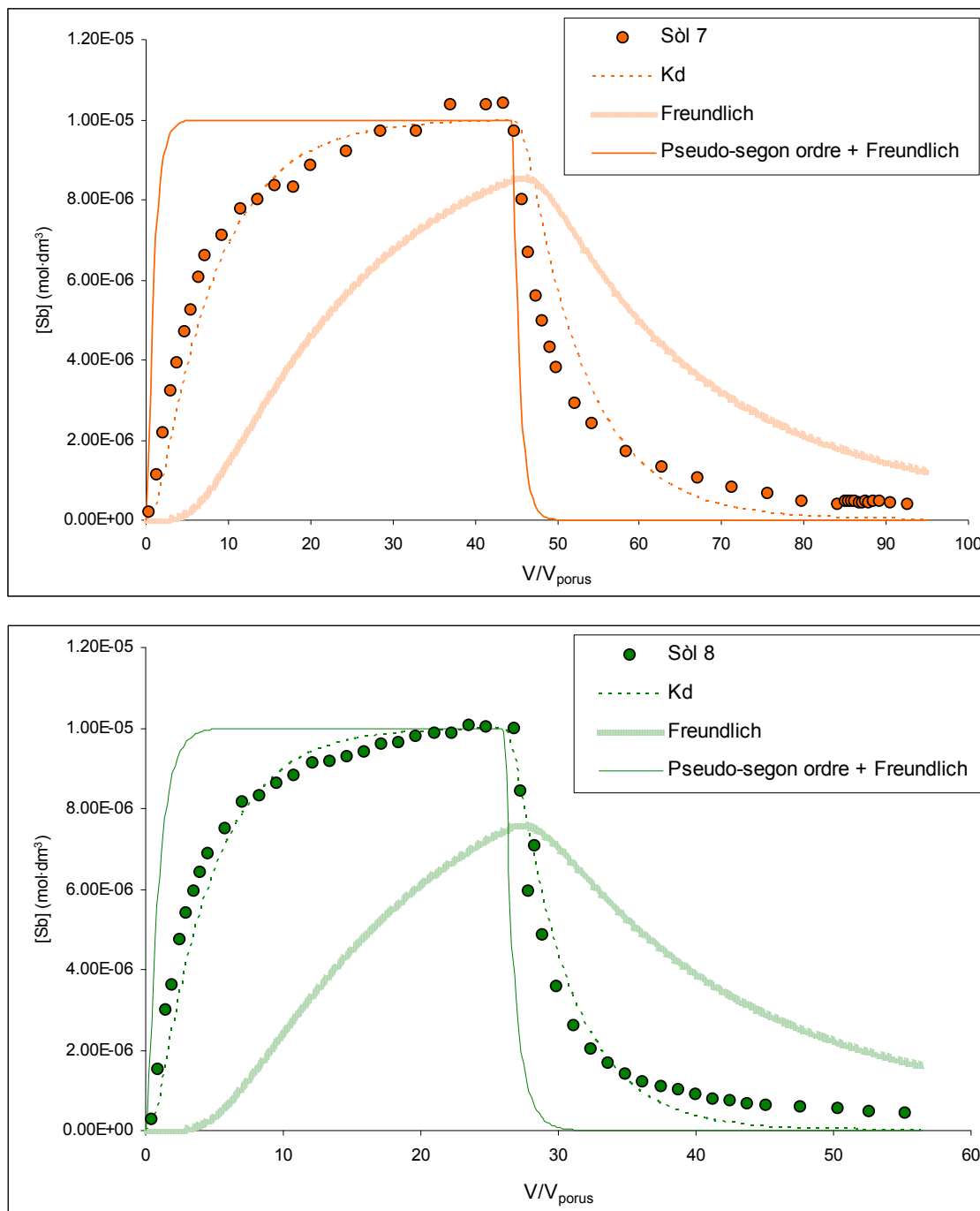


Figura 3-11. Corbes breakthrough i de desplaçament de Sb en el sòl 7 i 8. Les línies representen les prediccions dels diferents models estudiats.

Com es pot observar a les gràfiques el model de K_d descriu correctament els punts experimentals obtinguts per als sòls estudiats. Aquest resultat era d'esperar si tenim en compte que a concentracions inferiors a 10^{-5} mol·dm⁻³ el pendent de les rectes C_e vs q_e és gairebé constant, indicant que la retenció de Sb en els sòls estudiats pot ser descrita satisfactòriament a concentracions inferiors a 10^{-5} mol·dm⁻³ pel model del coeficient de distribució.

Tot i això, els valors de K_d obtinguts amb el codi CXTFIT són molt inferiors als observats en els experiments *batch*. Tot i que en tots els sòls estudiats, el valor de K_d prediu correctament les dades experimentals obtingudes, aquests valors són notablement inferiors als obtinguts a partir de la regressió de les dades experimentals amb $C_e < 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i als predits pel model de Freundlich. Aquest fet pot estar relacionat amb els mecanismes cinètics vinculats a la sorció de Sb en les diferents fases dels sòls estudiats i amb la diferència entre les relacions sòlid:líquid dels experiments *batch* i dels experiments en columna. Com s'ha observat en l'apartat anterior i han corroborat diferents estudis [44,45], la sorció de Sb(V) en sòls tarda aproximadament 7 dies en arribar a l'equilibri.

La

Taula 3-10 mostra els valors de K_d obtinguts pel codi CXTFIT, juntament amb els obtinguts d'ajustar les dades dels experiments *batch* amb $C_e < 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ al model del coeficient de partició i els predits pel model de Freundlich obtingut en l'apartat anterior a una concentració de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Taula 3-10. Valors de K_d obtinguts a partir de modelar les dades dels experiments en columna amb el codi CXTFIT, i de modelar les dades dels experiments *batch* amb el model del coeficient de partició ($C_e < 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) i amb el model de Freundlich ($C_e = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

	K_d CXTFIT [dm ³ ·kg ⁻¹]	D_h [m ² ·s ⁻¹]	K_d dades experimentals [dm ³ ·kg ⁻¹]	K_d Freundlich [dm ³ ·kg ⁻¹]
1	0.97	7.58E-07	3.75	4.27
6	0.45	1.17E-06	10.33	11.68
7	1.42	1.45E-06	3.88	4.75
8	1.55	4.60E-07	6.13	7.87

Les figures també mostren les prediccions del model Freundlich obtingut a partir dels experiments *batch* aplicat a les condicions experimentals de les columnes. En tots els casos, els resultats obtinguts prediuen una concentració a la fase líquida durant la fase de sorció inferior a l'observada. Aquest fet indica que la retenció d'antimoni és inferior a la predita pel model, segurament degut a fenòmens cinètics ja que els temps de residència dels sistemes (1.17 – 2.9 h) són molt inferiors al temps necessari per assolir l'equilibri observat en els experiments *batch* (aproximadament 7 dies) i, per tant, la retenció és menor. Durant la fase de desorció, les concentracions a la fase aquosa predites pel model de Freundlich són sempre superiors a les observades experimentalment. El fet que la retenció predita durant la fase de sorció sigui superior a la observada, fa que durant la fase de desorció el contingut de la fase aquosa predit sigui superior a l'observat ja que la concentració en el sòl predita també era superior.

Per tal de tenir en compte el comportament cinètic dins el model programat en PHAST i PHREEQC s'ha incorporat el model de pseudo-segon ordre dins del codi tenint en compte la isoterma de Freundlich per calcular el valor de q_e . D'aquesta manera l'equació de velocitat queda:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(K_f \cdot C_e^n - q_t)^2 \quad (3.30)$$

Tot i que no s'han realitzat experiments per comprovar-ho, s'ha considerat que la reacció és totalment reversible i que la velocitat de desorció també ve regulada per una cinètica de pseudo-segon ordre.

Les Figures 3-9 i 3-10 també mostren les prediccions del model cinètic aplicat a les condicions experimentals. Com es pot observar, en tots els casos la retenció de Sb per part dels sòls estudiats és molt inferior a l'observada experimentalment i a la predita per la isoterma de Freundlich. El model cinètic desenvolupat a partir dels experiments *batch* prediu una velocitat de sorció notablement lenta si es compara amb el temps de residència de les columnes. Aquest fet fa que la retenció de Sb segons el model sigui gairebé nul·la i que el perfil de concentracions a la sortida de la columna sigui molt similar al d'un traçador.

Així doncs, el model de Freundlich obtingut a partir d'experiments *batch* no prediu de forma satisfactòria la sorció de Sb(V) en els sistemes estudiats. Aquest fet, segurament degut a l'elevat temps necessari per assolir l'equilibri, posa en dubte la utilització de metodologies *batch* per predir la mobilitat dels elements traça en sòls quan la cinètica controla la sorció. En sòls de naturalesa calcària, Wang i col. [82] aconseguen modelar amb èxit la sorció de Cs⁺ en una columna utilitzant com a model de sorció una isoterma de Freundlich inferida a partir d'experiments *batch*. No obstant això, els experiments *batch* arribaven a l'equilibri en un temps inferior a 2 h, fet que indica que, a diferència del sistema sòl – Sb, la cinètica no controlava el procés. En un estudi recent, Wang i Liu van estudiar la sorció i desorció de seleni en sòls calcàrics mitjançant metodologies *batch* i en columna [83]. En aquest cas, els autors arriben a predir correctament els resultats mitjançant un model de coeficient de distribució (K_d) però obtenen, com en el present estudi, valors de K_d molt inferiors als observats en els experiments *batch*, fet que atribueixen al contingut d'espai interlaminar en els sòls compactats en les columnes.

Tampoc el model cinètic derivat d'experiments *batch* descriu correctament les corbes *breakthrough* i de desplaçament d'experiments en columna. Aquest fet indica que paràmetres com la relació sòl:líquid influeixen notablement en la capacitat i velocitat de sorció dels sòls estudiats i que, tal i com apunten Wang i Liu [83], la derivació de valors de K_d a partir d'experiments en columna és molt més acurada que la utilització d'experiments *batch*.

Deixant de banda que el model de Freundlich no inclou un màxim de sorció i que no es pot utilitzar per inferir el mecanisme implicat en el procés, aquest tampoc considera les condicions químiques en què s'ha derivat (pH, conductivitat, força iònica, espècies en dissolució). Això implica que les isoterms derivades en unes condicions experimentals concretes (p.e. experiments *batch*) no es poden utilitzar per predir el comportament de fases sòlides en condicions diferents a les quals s'ha derivat el model. Tot i això, la manca de disponibilitat de models i la facilitat experimental amb que es

pot obtenir un valor de K_d o una isoterma de Freundlich, fa que aquests models s'utilitzin per predir la mobilitat de contaminants en sistemes naturals, en unes condicions molt diferents a les quals s'ha derivat el model.

Molt més adequada i amb resultats molt més satisfactoris, és l'aplicació dels models mecanístics termodinàmicament consistents (ECOSAT, Visual MINTEQ i WHAM V i VI) per predir el comportament d'elements traça en el sòl mitjançant l'aproximació d'additivitat de components [84]. No obstant això, l'absència d'aquestes constants en la literatura disponible degut a la complexitat de la seva derivació, juntament amb la necessitat de predir el temps de residència o la toxicitat dels elements traça en el sòl, obliga a la utilització de models semi-empírics derivats de l'experimentació en *batch*.

3.6 Conclusions

En el present capítol s'ha estudiat, mitjançant experiments en batch i en columna, la interacció de l'espècie predominant en dissolució de l'antimoni en condicions oxidants (Sb(OH)_6^-) amb sòls naturals d'origen carbonàtic, utilitzant l'aproximació de la composició generalitzada de la fase sòlida.

Els experiments en batch destinats a estudiar la cinètica de sorció de Sb(V) han evidenciat que, en els sòls estudiats, la reacció global de sorció és relativament lenta, no assolint-se l'equilibri fins passats 7 dies. Aquest temps d'agitació concorda amb l'observat per estudis prèvis d'adsorció de Sb(V) en goetita sintètica [44], fase amb gran capacitat de sorció i possible responsable de la retenció d'antimoni en els sòls estudiats.

Mitjançant regressió per mínims quadrats, s'ha intentat ajustar les dades dels experiments a diferents formes linealitzades dels principals models cinètics presents a la literatura. El model de pseudo-segon ordre desenvolupat per Ho i McKay [61] descriu perfectament les dades obtingudes i és consistent amb el mecanisme proposat per Leuz i col. [44] per descriure l'adsorció en goetita sintètica.

Els resultats de les isoterms de sorció, destinat a estudiar l'efecte de concentració en dissolució sobre la capacitat de sorció, s'han reproduït satisfactòriament mitjançant el model empíric proposat per Freundlich. Els valors de la constant del model (K_f) i la concentració de Fe i Al extraïbles amb oxalat dels sòls estudiats presenten una correlació positiva significativa, fet que evidencia una forta relació entre la concentració d'aquestes fases i la capacitat sorptiva dels sòls estudiats.

D'altra banda, tot i que els estudis presents a la literatura concorden en que la sorció de Sb(OH)_6^- es veu afavorida a pH àcids, els resultats obtinguts demostren que la capacitat de retenció dels sòls d'origen carbonàtic també és considerable.

Els experiments en continuu realitzats han demostrat que els sòls estudiats són capaços de retardar notablement la mobilitat de l'espècie oxidada de l'antimoni. Tot i això, el model de Freundlich amb els valors obtinguts a partir dels experiments batch no és capaç de descriure els resultats dels experiments en continuu ja que sobreestima la capacitat dels sistemes en columna estudiats. La inclusió del model cinètic de pseudo-segon ordre tampoc millora la predicció dels resultats, en aquest cas subestimant considerablement la retenció de l'antimoni a la fase sòlida. No obstant, els resultats s'han pogut ajustar mitjançant el model del coeficient de partició (K_d).

Els valors de K_d obtinguts per als experiments en columna són sensiblement inferiors als obtinguts en els experiments batch, fet atribuïble a l'elevat temps requerit per assolir l'equilibri i a l'aparició de fenòmens de transport no considerats en els experiments en batch.

Els resultats posen de manifest les mancances dels models empírics per extrapolar els resultats obtinguts al laboratori a diferents condicions ambientals, similars als que es troben a la natura. Això és especialment cert quan la complexitat dels sistemes estudiats és elevada com és el cas dels sòls. Tot i això, la complexitat dels sistemes reals, dificulta l'aplicació dels models mecanístics termodinàmicament consistents i és per això que els models empírics resulten de gran utilitat. En aquest sentit, es requereixen més investigacions per estudiar els mecanismes i les fases minerals involucrades en la mobilitat de l'antimoni en el sòl.

3.7 Referències

1. Sparks, D.L. *Environmental soil chemistry*. 1995, San Francisco: Academic Press.
2. Davis, J.A., J.A. Coston, D.B. Kent, and C.C. Fuller. *Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages*. Environ. Sci. Technol., 1998. **32**(19): p. 2820-2828.
3. Adriano, D.C. *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*. 2001, New York: Springer.
4. Carlin Jr., J.F. *Antimony*, in *U.S. Geological Survey Mineral commodity Summaries*. 2000, U.S. Geological Survey.
5. Blaser, P., S. Zimmermann, J. Luster, and W. Shotyk. *Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils*. Science of the Total Environment, 2000. **249**(1-3): p. 257-280.
6. Filella, M., N. Belzile, and Y.W. Chen. *Antimony in the environment: A review focused on natural waters I. Occurrence*. Earth-Science Reviews, 2002. **57**(1-2): p. 125-176.
7. Filella, M., N. Belzile, and Y.W. Chen. *Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry*. Earth-Science Reviews, 2002. **59**(1-4): p. 265-285.
8. Reimann, C. and P.d. Caritat. *Chemical elements in the environment. Factsheets for the geochemist and environmental scientist*. 1998, Berlin: Springer-Verlag.
9. Webelements. *Webelements*. 2005.
10. United States Environmental Protection Agency. *Water related fate of the 129 priority pollutants, vol. 1*. 1979, USEPA: Washington.
11. COMMUNITIES, C.O.T.E. *Proposal for a directive of the european parliament and the council establishing a framework for the protection of soil and amending Directive 2004/35/EC*. 2006.
12. United States Environmental Protection Agency. *Naitional Primary Drinking Water Standards*. 1999, USEPA Office of Water: Washington.
13. Council of the European Communities. *Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption*. 1998, Official Journal L 330, 05/12/1998. p. 32-54.

14. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Antimony and Compounds*. 1992, U.S. Public Health Service.
15. Garbos, S., E. Bulska, and A. Hulanicki. *Determination of antimony (III) by flame AAS after microcolumn preconcentration on DETA sorbent*. *Atomic Spectroscopy*, 2000. **21**(4): p. 128-131.
16. Hou, H.B. and H. Narasaki. *Determination of antimony in river water by hydride generation high-resolution ICP-MS*. *Atomic Spectroscopy*, 1999. **20**(1): p. 20-24.
17. Laintz, K.E., G.M. Shieh, and C.M. Wai. *Simultaneous determination of arsenic and antimony species in environmental samples using bis(trifluoroethyl)dithiocarbamate chelation and supercritical fluid chromatography*. *Journal of Chromatographic Science*, 1992. **30**(4): p. 120-123.
18. Ulrich, N. *Speciation of antimony(III), antimony(V) and trimethylstiboxide by ion chromatography with inductively coupled plasma atomic emission spectrometric and mass spectrometric detection*. *Analytica Chimica Acta*, 1998. **359**(3): p. 245-253.
19. Andraea, M.O. and P.N. Froelich Jr. *Arsenic, antimony, and germanium biogeochemistry in the Baltic Sea*. *Tellus, Series B*, 1984. **36 B**(2): p. 101-117.
20. de la Calle Guntinas, M.B., Y. Madrid, and C. Camara. *Determination of total available antimony in marine sediments by slurry formation-hydride generation atomic absorption spectrometry. Applicability to the selective determination of antimony(III) and antimony(V)*. *Analyst*, 1991. **116**(10): p. 1029-1032.
21. Douville, E., J.L. Charlou, J.P. Donval, D. Hureau, and P. Appriou. *As and Sb behaviour in fluids from various deep-sea hydrothermal systems | [Le comportement de l'arsenic (As) et de l'antimoine (Sb) dans les fluides provenant de differents systemes hydrothermaux oceaniques]*. *Comptes Rendus de l'Academie de Sciences - Serie IIa: Sciences de la Terre et des Planetes*, 1999. **328**(2): p. 97-104.
22. Mitsunobu, S., T. Harada, and Y. Takahashi. *Comparison of Antimony Behavior with that of Arsenic under Various Soil Redox Conditions*. *Environ. Sci. Technol.*, 2006. **40**(23): p. 7270-7276.
23. Cutter, G.A. and L.S. Cutter. *Behavior of dissolved antimony, arsenic, and selenium in the Atlantic Ocean*. *Marine Chemistry*, 1995. **49**(4): p. 295-306.
24. Cutter, G.A., L.S. Cutter, A.M. Featherstone, and S.E. Lohrenz. *Antimony and arsenic biogeochemistry in the western Atlantic Ocean*. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2001. **48**(13): p. 2895-2915.
25. Stauffer, R.E. *Measuring total antimony in geothermal waters by flame atomic absorption spectrometry*. 1977, *J Res US Geol Surv*. p. 807-809.
26. Stauffer, R.E. and J.M. Thompson. *Arsenic and antimony in geothermal waters of Yellowstone National Park, Wyoming, U.S.A.* *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984. **48**(12): p. 2547-2561.

27. Filella, M. and P.M. May. *Computer simulation of the low-molecular-weight inorganic species distribution of antimony(III) and antimony(V) in natural waters*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003. **67**(21): p. 4013-4031.
28. Kantin, R. *Chemical speciation of antimony in marine algae*. *Limnology & Oceanography*, 1983. **28**(1): p. 165-168.
29. Leuz, A.K. and C.A. Johnson. *Oxidation of Sb(III) to Sb(V) by O₂ and H₂O₂ in aqueous solutions*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005. **69**(5): p. 1165-1172.
30. Buschmann, J., S. Canonica, and L. Sigg. *Photoinduced oxidation of antimony(III) in the presence of humic acid*. *Environmental Science and Technology*, 2005. **39**(14): p. 5335-5341.
31. Palenik, R.C., K.A. Abboud, and G.J. Palenik. *Bond valence sums and structural studies of antimony complexes containing Sb bonded only to O ligands*. *Inorganica Chimica Acta*, 2005. **358**(4): p. 1034-1040.
32. Puigdoménech, I. *MEDUSA: Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms*. 2004 [cited Gener 2006]; Available from: <http://www.kemi.kth.se/medusa>.
33. Filella, M., N. Belzile, and Y.-W. Chen. *Antimony in the environment: a review focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry*. *Earth-Science Reviews*, 2002. **59**(1-4): p. 265-285.
34. Ovchinnikov, L.N., Y.D. Kozlov, and R.P. Rafal'sky. *The solubility of stibnite in chloride solutions at elevated temperatures*. *Geochemistry International*, 1982. **20**: p. 56-63.
35. Gayer, K.H. and A.B. Garrett. *The equilibria of antimonous oxide (rhombic) in dilute solutions of hydrochloric acid and sodium hydroxide at 25 °C*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1952. **74**: p. 2353-2354.
36. Oelkers, E.H., D.M. Sherman, K.V. Ragnarsdottir, and C. Collins. *An EXAFS spectroscopic study of aqueous antimony(III)-chloride complexation at temperatures from 25 to 250°C*. *Chemical Geology*, 1998. **151**(1-4): p. 21-27.
37. Mosselmans, J.F.W., J.M. Charnock, G.R. Helz, R.A.D. Patrick, and D.J. Vaughan. *A study of speciation of Sb in bisulfide solutions by X-ray absorption spectroscopy*. *Applied Geochemistry*, 2000. **15**(6): p. 879-889.
38. Sherman, D.M., K.V. Ragnarsdottir, and E.H. Oelkers. *Antimony transport in hydrothermal solutions: An EXAFS study of antimony(V) complexation in alkaline sulfide and sulfide-chloride brines at temperatures from 25°C to 300°C at P(sat)*. *Chemical Geology*, 2000. **167**(1-2): p. 161-167.
39. Filella, M. and P.M. May. *Critical appraisal of available thermodynamic data for the complexation of antimony(III) and antimony(V) by low molecular mass organic ligands*. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005. **7**(12): p. 1226-1237.
40. Thanabalasingam, P. and W.F. Pickering. *Specific Sorption of Antimony(III) by the Hydrated Oxides of Mn, Fe, and Al*. *Water Air and Soil Pollution*, 1990. **49**(1-2): p. 175-185.
41. Pilarski, J., P. Waller, and W. Pickering. *Sorption of Antimony Species by Humic-Acid*. *Water Air and Soil Pollution*, 1995. **84**(1-2): p. 51-59.

42. Tighe, M., P. Lockwood, and S. Wilson. *Adsorption of antimony(v) by floodplain soils, amorphous iron(III) hydroxide and humic acid*. Journal of Environmental Monitoring, 2005. **7**(12): p. 1177-1185.
43. Watkins, R., D. Weiss, W. Dubbin, K. Peel, B. Coles, and T. Arnold. *Investigations into the kinetics and thermodynamics of Sb(III) adsorption on goethite (alpha-FeOOH)*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **303**(2): p. 639-646.
44. Leuz, A.K., H. Monch, and C.A. Johnson. *Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(23): p. 7277-7282.
45. Nakamaru, Y., K. Tagami, and S. Uchida. *Antimony mobility in Japanese agricultural soils and the factors affecting antimony sorption behavior*. Environmental Pollution, 2006. **141**(2): p. 321-326.
46. Lintschinger, J., B. Michalke, S. Schulte-Hostede, and P. Schramel. *Studies on speciation of antimony in soil contaminated by industrial activity*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1998. **72**(1): p. 11-25.
47. Meima, J.A. and R.N.J. Comans. *Reducing Sb-leaching from municipal solid waste incinerator bottom ash by addition of sorbent minerals*. Journal of Geochemical Exploration, 1998. **62**(1-3): p. 299-304.
48. Johnson, C.A., H. Moench, P. Wersin, P. Kugler, and C. Wenger. *Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges*. Journal of Environmental Quality, 2005. **34**(1): p. 248-254.
49. Scheinost, A.C., A. Rossberg, D. Vantelon, I. Xifra, R. Kretzschmar, A.-K. Leuz, H. Funke, and C.A. Johnson. *Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006. **70**(13): p. 3299-3312.
50. Takaoka, M., S. Fukutani, T. Yamamoto, M. Horiuchi, N. Satta, N. Takeda, K. Oshita, M. Yoneda, S. Morisawa, and T. Tanaka. *Determination of chemical form of antimony in contaminated soil around a smelter using X-ray absorption fine structure*. Analytical Sciences, 2005. **21**(7): p. 769-773.
51. Loeppert, R.H. and W.P. Inskeep, *Iron, a Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*, D.L. Sparks, et al., Editors. 1996, Soil Science Society of America, Inc.: Madison. p. 639-664.
52. Bertsch, P.M. and P.R. Bloom, *Aluminum, a Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*, D.L. Sparks, et al., Editors. 1996, Soil Science Society of America, Inc.: Madison. p. 517-550.
53. Skaggs, T.H., G.V. Wilson, P.J. Shouse, and J. Feie, *Solute Transport: Experimental Methods, a Methods of Soil Analysis. Physical Methods*, J.H. Dane and G. Clarke, Editors. 2002, Soil Science Society of America, Inc.: Wisconsin.
54. Parkhurst, D.L. and C.A.J. Appelo. *PHREEQC. A hydrogeochemical transport model*. 2007.
55. Toride, N., F.J. Leij, and M.T.v. Genuchten. *The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments*. 1999, US Salinity Laboratory Agricultural Research Service: Riverside.

56. Simunek, J.M., T.v. Genuchten, M. Sejna, N. Toride, and F.J. Leij. *The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation*. 1999, International Ground Water Modeling Center: Colorado.
57. Parkhurst, D.L., K.L. Kipp, P. Engesgaard, and S.R. Charlton. *PHAST. A Program for Simulating Ground-Water Flow, Solute Transport, and Multicomponent Geochemical Reactions* 2007.
58. Sparks, D.L. *Kinetics of soil chemical processes*. 1989: Academic Press, New York.
59. McDonald, R.C., R.F. Isbell, J.G. Speight, J. Walker, and M.S. Hopkins. *Australian Soil Survey and Field Handbook*. 1990, Melbourne: Inkata Press.
60. Sparks, D.L. *Kinetics of soil chemical processes*. 1988, San Diego: Academic Press.
61. Ho, Y.S. and G. McKay. *Pseudo-second order model for sorption processes*. *Process Biochemistry*, 1999. **34**(5): p. 451-465.
62. Rudzinski, W. and W. Plazinski. *Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: A theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(33): p. 16514-16525.
63. Amarasinghe, B. and R.A. Williams. *Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater*. *Chemical Engineering Journal*, 2007. **132**(1-3): p. 299-309.
64. Maji, S.K., A. Pal, T. Pal, and A. Adak. *Sorption kinetics of arsenic on laterite soil in aqueous medium*. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2007. **42**(7): p. 989-996.
65. Rovira, M., J. Gimenez, M. Martinez, X. Martinez-Llado, J. de Pablo, V. Marti, and L. Duro. *Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite*. *Journal of Hazardous Materials*. **In Press, Corrected Proof**.
66. Low, M.J.D. *Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids*. *Chemical Reviews*, 1960. **60**(3): p. 267-312.
67. Garman, S.M., M.J. Eick, and M. Beck. *Desorption kinetics of lead from goethite: Effect of residence time and mixing*. *Soil Science*, 2007. **172**(3): p. 177-188.
68. Pigna, M., G.S.R. Krishnamurti, and A. Violante. *Kinetics of arsenate sorption-desorption from metal oxides: Effect of residence time*. *Soil Science Society of America Journal*, 2006. **70**(6): p. 2017-2027.
69. Allison, J.D., D.S. Brown, and K.J. Novo-Gradac. *MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems*. 1991, Environmental Research Laboratory: Athens, Georgia.
70. Freundlich, H. *Adsorption in solids*. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Stoechiometrie und Verwandtschaftslehre*, 1906. **57**: p. 385-470.
71. Furuya, E.G., H.T. Chang, Y. Miura, and K.E. Noll. *A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon*. *Separation and Purification Technology*, 1997. **11**(2): p. 69-78.

72. Otake, Y., N. Kalili, T.H. Chang, and E. Furuya. *Relationship between Freundlich-type equation constants and molecular orbital properties*. Separation and Purification Technology, 2004. **39**(1-2): p. 67-72.
73. Langmuir, I. *The adsorption of gases on plane surface of glass, mica, and platinum*. Journal of the American Chemical Society, 1918(40): p. 1361-1382.
74. Aguilar-Carrillo, J., F. Garrido, L. Barrios, and M.T. Garcia-Gonzalez. *Sorption of As, Cd and Tl as influenced by industrial by-products applied to an acidic soil: Equilibrium and kinetic experiments*. Chemosphere, 2006. **65**(11): p. 2377-2387.
75. Markiewicz-Patkowska, J., A. Hursthouse, and H. Przybyla-Kij. *The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit*. Environment International, 2005. **31**(4): p. 513-521.
76. Redlich, O. and D.L. Peterson. *A useful adsorption isotherm*. Journal of Physical Chemistry, 1959. **63**: p. 1024.
77. Ho, Y.-S. *Selection of optimum sorption isotherm*. Carbon, 2004. **42**(10): p. 2115-2116.
78. Leuz, A.K., H. Monch, and C.A. Johnson. *Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization*. Environmental Science and Technology, 2006.
79. Steely, S., D. Amarasiriwardena, and B. Xing. *An investigation of inorganic antimony species and antimony associated with soil humic acid molar mass fractions in contaminated soils*. Environmental Pollution, 2007. **148**(2): p. 590-598.
80. Flury, M. and T.F. Gimmi, *Solute Diffusion, a Methods of Soil Analysis. Physiscal Methods*, J.H. Dane and G. Clarke, Editors. 2002, Soil Science Society of America, Inc.: Wisconsin. p. 1323-1351.
81. Appelo, C.A.J. and D. Postma. *Geochemistry, groundwater and Pollution*. 2005, Amsterdam: A.A. Balkema Publishers.
82. Xiangke, W., D. Wenming, D. Jinzhou, and T. Zuyi. *Sorption and desorption of radicesium on calcareous soil: Results from batch and column investigations*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1999. **240**(3): p. 783-787.
83. Wang, X. and X. Liu. *Sorption and desorption of radioselenium on calcareous soil and its solid components studied by batch and column experiments*. Applied Radiation and Isotopes, 2005. **62**(1): p. 1-9.
84. MacDonald, J.D. and W.H. Hendershot. *Modelling trace metal partitioning in forest floors of northern soils near metal smelters*. Environmental Pollution, 2006. **143**(2): p. 228-240.

4 Els òxi-hidròxids de ferro com a reguladors de la mobilitat de Sb i Se en sistemes naturals.

4.1 Introducció

Una de les vies d'aproximació per determinar i predir la distribució dels metalls en sistemes sòl-solució és la utilització de models multisuperfície o d'additivitat de components. Aquest tipus de models consideren el sistema sòl-solució com una composició de superfícies independents amb diferents característiques geoquímiques que influeixen en la composició final de la solució.

A la literatura apareixen nombrosos estudis de laboratori destinats a la investigació de l'adsorció d'ions en una gran varietat de fases minerals utilitzant aquesta aproximació. Tot i això, la utilització d'aquests models per predir el transport de contaminants en sòls i sediments no és tan abundant degut a l'enorme complexitat dels sistemes naturals (p.e. [1-3]).

En un cas ideal, en aquesta aproximació, no es requereix l'ajust de paràmetres per desenvolupar el model per a l'agrupació de fases minerals ja que si es coneix la composició d'aquesta, els paràmetres i constants d'equilibri dels models de cada combinació mineral-solut i tots els mecanismes de reacció, a partir de les lleis termodinàmiques es pot calcular la concentració a l'equilibri. A la pràctica, no es coneixen tots els mecanismes de reacció, els models de complexació superficial no deixen de ser una aproximació a la realitat i l'heterogeneïtat dels sòls i sediments dificulta enormement la determinació de la seva composició. Per aquesta raó, se sol considerar només les fases amb major capacitat d'adsorció i s'utilitzen bases de dades termodinàmiques per als mecanismes de reacció i paràmetres dels models de complexació superficial.

El desenvolupament d'aquest tipus de models implica l'estudi individual dels mecanismes químics que controlen cadascuna de les reaccions que ténen lloc al sòl i la determinació dels subseqüents models de complexació superficial. Tot i que hi ha diverses aproximacions i models per descriure la interfície sòlid-aigua [4], les diferents premisses i els paràmetres derivats d'aquestes per cadascun d'ells, són inconsistents entre si i dificulten la seva aplicació a sistemes reals. Tot i això, hi ha quatre principis comuns a tots els models de complexació superficial [5]:

- (a) La superfície mineral es compon de grups funcionals que reaccionen amb els soluts dissolts per formar espècies superficials, de forma anàloga a les reaccions de complexació en fase líquida.
- (b) L'equilibri de les reaccions de complexació i acidesa superficial es pot descriure mitjançant equacions d'equilibri que poden ser corregides per tenir en compte els fenòmens electrostàtics

- (c) Les constants d'equilibri aparents determinades per les equacions d'acció de massa són paràmetres empírics relacionats amb constants termodinàmiques mitjançant els coeficients d'activitat de les espècies superficials
- (d) La càrrega elèctrica a la superfície ve determinada per les reaccions químiques dels grups funcionals, incloent les reaccions àcid-base i la formació de parells iònics i complexes de coordinació.

Entre les fases minerals naturals amb més capacitat d'adsorció, destaquen els òxi/hidròxids de ferro, alumini, manganès i silici. Aquests són fases predominants en els sistemes naturals i han estat exhaustivament estudiats durant les últimes dècades per científics de camps tan diversos com la geoquímica, la ciència dels materials, la química analítica, el tractament d'aigües o la ciència ambiental, entre d'altres. D'entre aquests, els òxids de ferro han estat objecte de nombrosos estudis degut a la seva gran àrea superficial, capacitat de sorció i abundància natural.

Introduïts a la natura a partir de la descomposició de les roques, la unitat estructural bàsica de tots els òxids de Fe és un octaedre en el qual cada atom de Fe és envoltat per sis O o bé una combinació d'O i grups OH. La principal diferència entre ells és la posició dels octaedres. La precipitació, dissolució i reprecipitació dels òxids de Fe a la natura depèn de factors com el pH, el potencial redox, la temperatura i l'activitat de les espècies en dissolució. D'entre tots, la goetita (α -FeOOH) i l'hematita (α -Fe₂O₃) són els més estables termodinàmicament sota les condicions àerobiques superficials i, per tant, són els més comuns en sòls i sediments [6].

La goetita presenta, generalment, tons grocs i marronosos i es presenta en la gran majoria de sòls i formacions superficials (llacs i rius). L'hematita és vermellosa i s'observa en sòls tropicals i subtropicals. La goetita precipita de les solucions mitjançant un procés de nucleació i creixement cristal·lí, mentre que l'hematita es forma a partir de la ferrihidrita (Fe₂O₃ amorf) mitjançant un procediment de deshidratació i reorganització.

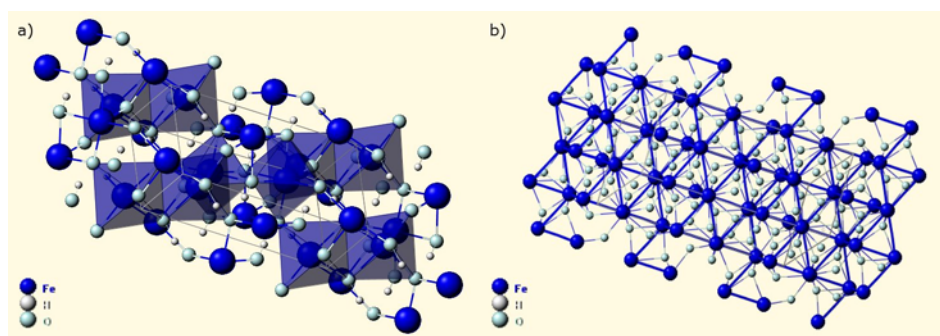


Figura 4-1. Estructura cristal·lina de la goetita (a) i de l'hematita (b) [7].

La literatura presenta nombrosos estudis dedicats a la investigació dels mecanismes involucrats en la formació de complexos superficials per un gran nombre d'elements traça diferents en goetita i hematita (p.e. [8-11]). Aquest estudi se centra en l'estudi de la interacció dels elements Se i Sb amb aquests dos òxi-hidròxids de ferro.

4.1.1 Mobilitat de Se en sistemes naturals. Interacció amb goetita i hematita

El Se forma part del grup VI-A de la taula periòdica i té un pes atòmic de $78.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es considera un metal-loide amb propietats de metall i no metall. Els seus estats d'oxidació més importants són el -II, 0, IV i VI, tot i que les formes més comunes en sòls i aigües naturals són els òxids selenit (SeO_3^{2-}) i selenat (SeO_4^{2-}).

Tot i que és un element rar i que no existeixen grans dipòsits minerals, a nivell mundial se'n produeixen 1600 tones anualment com a subproducte de la purificació electrolítica del Cu. Els seus usos són diversos i van des de les cèl·lules fotoelèctriques fins a pigments passant per la seva utilització com a additiu en plàstics i vidres, l'agricultura i semi-conductors [12,13]. Les principals fonts antropogèniques de Se a la natura són la combustió de carbó i petroli, les fonderies de Cu i Pb, els fertilitzants de fosfats i les aigües residuals.

Tot i ser un element poc abundant a la natura, el Se és un nutrient essencial per humans i animals però quan els seus nivells en el sòl són elevats, sovint s'accumula en plantes i pot arribar a ser tòxic i per tant és important conèixer el seu comportament en l'interacció sòl-aigua.

Les formes químiques del Se en aigües naturals són governades per diversos factors que inclouen el potencial redox, pH i les superfícies adsorbents, entre d'altres. La oxidació de les formes més reduïdes de Se porta als estats d'oxidació IV i VI que són molt més mobils (Figura 4-2).

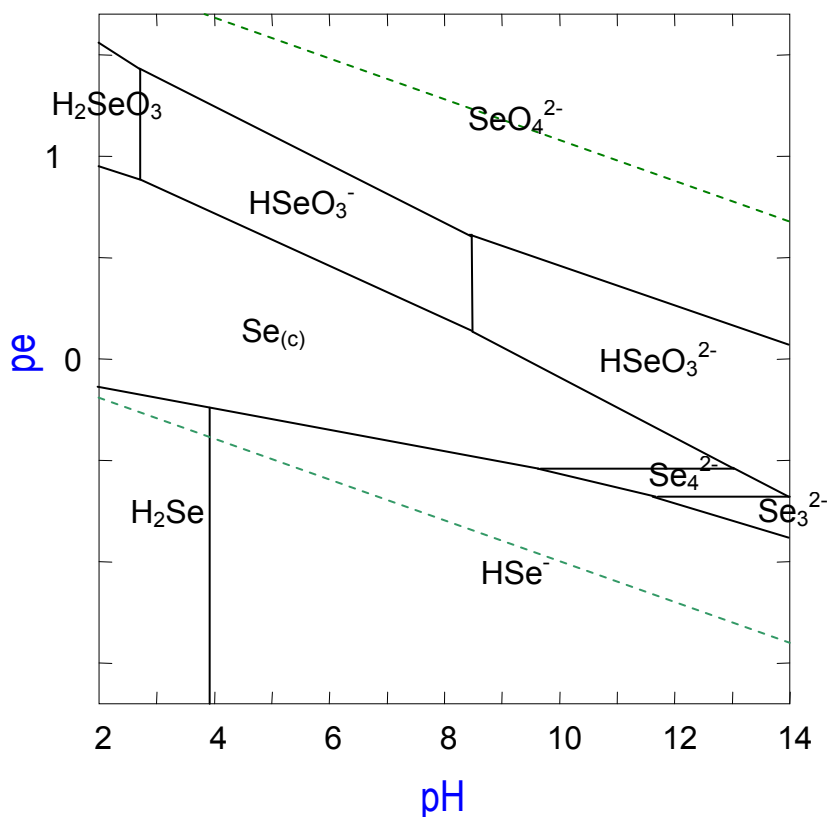


Figura 4-2. Diagrama de predominància d'espècies aquoses de Se en dissolució aquosa segons reaccions i constants termodinàmiques de la Taula I.2 i calculat amb el programa HYDRA/MEDUSA [14] a una força iònica $I = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $[\text{Se}]_{\text{tot}} = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

L'ió selenat és l'espècie estable sota condicions oxidants i s'adsorbeix de forma relativament feble a les superfícies dels òxids metàl·lics. Per contra, les tres formes aquoses de l'estat d'oxidació IV són les espècies més estables sota condicions lleugerament reductores i presenta una gran afinitat per les superfícies dels òxids de Fe [15].

En termes generals, els treballs presents a la literatura, incloent estudis de sorció en batch [11, 16, 17] i estudis d'absorció de raig-X [18-20], han aportat suficients evidències per concloure que l'adsorció d'espècies de selenit en òxi-hidròxids de ferro té lloc mitjançant complexació per esfera interna. Tot i això, en el cas del selenat, els mecanismes no són tan evidents. Tot i que Zhang i Sparks [21] ajusten de forma satisfactòria les dades d'adsorció de Se(VI) en goetita mitjançant complexos d'esfera externa i Hayes i col. [18] aporten evidències espectroscòpiques recolzant aquest model, els estudis més recents amb espectroscopia proposen la formació de complexos d'esfera interna [20, 22] o una mescla de complexos d'esfera externa i interna depenent del pH, la força iònica, la càrrega superficial i el pre-tractament de la mostra [9, 15, 23].

Tot i això, no s'ha pogut trobar cap estudi que verifiqui l'aplicació dels models d'interacció de Se amb òxi-hidròxids de ferro sintètics amb aquests minerals en la seva forma natural. El present treball estudia la interacció de les dues espècies més comunes a la natura de Se (SeO_3^{2-} i SeO_4^{2-}) amb hematita i goetita en la seva forma natural.

4.1.2 Interacció de Sb amb goetita sintètica

Tal i com s'ha explicat en el capítol anterior, l'interès per la mobilitat de l'antimoni ha adquirit un creixent interès en la comunitat científica en els últims anys tal i com ho demostren el nombre de publicacions recents. Tot i això, la literatura només presenta quatre estudis sobre la interacció de Sb amb oxi-hidròxids de Fe [24-27].

Thanabalasingam i Pickering [24] observen una gran afinitat entre la goetita i l'antimoni. Els autors estudien la influència de la concentració inicial i el pH capitat de sorció de Sb(III) de diversos òxids metàl·lics mitjançant experiments batch. Els autors demostren que la sorció disminueix a pH per sobre de 7 coincidint amb el punt de càrrega zero de la goetita utilitzada.

Posteriorment, Tighe i col. [25] estudien la interacció de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorf amb conclusions similars però aportant més evidències sobre el possible mecanisme involucrat. Tot i això els autors observen una major influència del pH i la força iònica en la sorció de Sb(V) que la observada per Thanabalasingam i Pickering per Sb(III).

Watkins i col. [26] estudien la sorció de Sb(III) en goetita sintètica observant una ràpida cinètica de sorció (l'equilibri s'assoleix en menys de 15 minuts) i una possible oxidació a la superfície de la goetita de l'antimoni cap a la forma Sb(V).

És el treball de Leuz i col. el que aporta més novetats en l'estudi del sistema Sb-òxids de ferro. Els autors estudien exhaustivament la interacció Sb(III) i Sb(V) amb goetita i proposen un mecanisme basat en la formació d'un complex superficial bidentat amb influència notable de la formació de parells iònics $\text{KSb}(\text{OH})_6^0$. Els autors també observen una ràpida oxidació de l'Sb(III) en la superfície de la goetita per donar Sb(V).

4.2 Objectius

Tenint en compte els estudis disponibles a la literatura, en el present capítol es pretén estudiar la interacció entre els oxi-hidròxids de ferro i els elements traça. Per una part, s'ha escollit el Se per verificar que les conclusions dels diferents estudis presents a la literatura són aplicables a mostres naturals de goetita i hematita. D'altra banda, el sistema Sb – goetita presenta pocs estudis i es requereix de més evidències per entendre els mecanismes que regulen la mobilitat d'aquest element en els sistemes naturals. Així doncs, els objectius específics per aquest capítol són:

- 1) Estudiar la cinètica de sorció i la influència de la concentració inicial de Se(IV) i Se(VI) en goetita i hematita naturals mitjançant experiments batch.
- 2) Estudiar la influència del pH en la sorció de Se(IV) i Se(VI) i desenvolupar els corresponents mecanismes de sorció a partir de models de complexació superficial.
- 3) Estudiar la cinètica de sorció i la variació del grau de sorció en la interacció de Sb(V) i goetita sintètica així com la influència de la temperatura i la força iònica.
- 4) Estudiar la influència del pH en la sorció de Sb(V) amb goetita sintètica i desenvolupar el mecanisme de sorció mitjançant un model de complexació superficial.

4.3 Materials

4.3.1 Goetita i Hematita naturals

La goetita (α -FeOOH) i hematita (α -Fe₂O₃) naturals es van obtenir del jaciment de Cerro del Hierro, situat a la província de Sevilla. El jaciment està situat en una zona càrstica, de roca calcària formada durant el període Cambrià i rica en minerals de Fe.

Les mostres de mineral es van triturar i pulveritzar en un morter d'àngata fins a un tamany de partícula <100 µm. L'espectroscopia de difracció de raig-X (Annex I, Figures I-9 i I-10) va permetre la identificació d'ambdós minerals. També es va confirmar la presència d'impureses de quars (SiO₂) en ambdues mostres i goetita en la mostra d'hematita. En la mostra d'hematita també es van detectar petites impureses de goetita. L'àrea superficial específica de cada mostra es va determinar mitjançant el mètode Brunauer, Emmet i Teller (BET) [28].

4.3.2 Goetita sintètica

La goetita (FeOOH) es va sintetitzar seguint el mètode de Schwertmann i Cornell [6]. A 100 ml d'una solució 1M de Fe(NO₃)₃·9H₂O es van afegir, en un recipient de PE, 180 ml de KOH 5M. Seguidament, es va diluir la dissolució de ferrihidrita formada fins a 2 l mitjançant aigua MilliQ. La dissolució es va deixar a 70°C durant 60 h per permetre la transformació a goetita. La suspensió es va filtrar i rentar tres cops amb aigua MilliQ i la goetita es va deixar assecar a 40 °C fins a pes constant. El sòlid obtingut es va homogeneïtzar i molturar fins a un tamany de partícula <100 µm.

La difracció de raig-X (Annex I, Figura I-11) va confirmar la presència de goetita sense impureses. L'àrea superficial específica també es va determinar pel mètode BET.

4.4 Metodologia Experimental

4.4.1 Se amb òxids de Fe naturals

Les dissolucions de partida de Se a partir de $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) per les dissolucions de Se(VI) i Na_2SeO_3 (Aldrich) per a les de Se(IV). La metodologia utilitzada és anàloga a la utilitzada per realitzar els experiments *batch* del capítol anterior. Es va posar en contacte 0.1 g de mineral amb 20 ml de dissolució a temperatura ambient. El medi iònic va ser a $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de NaCl a tots els experiments i per tal de millorar el contacte entre la fase sòlida i la fase aquosa es van situar els tubs en un agitador rotatori a 30 rpm.

El temps d'equilibri de tots els experiments, amb l'excepció dels que tenien com objectiu estudiar la cinètica, van ser d'aproximadament de 50 h. Segons els experiments cinètics, aquest va resultar ser el temps necessari per assolir l'equilibri. Per separar la fase sòlida de la fase aquosa, es van utilitzar filtres d'un sol ús de $0.22 \mu\text{m}$ de tamany de porus. Un cop filtrada, es va mesurar el pH de la fase líquida mitjançant un elèctrode de vidre combinat Ag/AgCl (Crison) i el contingut de Se mitjançant ICP-AES (Spectro).

Per estudiar la cinètica de la reacció, es van posar en contacte 0.1 g de mineral amb 20 ml d'una dissolució amb una concentració de Se de $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a pH 7.5 durant un temps de reacció variable. Les isoterms de sorció es van derivar d'experiments amb 0.1 g de mineral i una concentració inicial de Se variable (de 10^{-6} a $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Finalment, els experiments que tenien com objectiu estudiar la variació del grau de sorció amb el pH es van realitzar posant en contacte 0.1 g de fase sòlida amb una dissolució de concentració $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de Se i ajustant el pH inicial amb HCl i NaOH 0.1 M.

4.4.2 Sb amb goetita sintètica

Els experiments per estudiar la cinètica de reacció es van realitzar posant 0.05 g de goetita en contacte amb 20 cm^3 d'una dissolució de partida de $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $\text{KSb}(\text{OH})_6$ (Aldrich) i a temperatura inicial de 15 o 25 °C. La fase líquida es va separar de la fase sòlida mitjançant filtres de $0.45 \mu\text{m}$ al cap d'un temps determinat d'agitació. La temperatura es va controlar col·locant els tubs en un agitador situat dins una cambra termostatitzada (Selecta) a 15, 25 o 35 °C en funció de l'experiment. La força iònica es va fixar a $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ mitjançant NaClO_4 .

Les isoterms de sorció es van realitzar de manera anàloga amb dissolucions de partida de concentració variable de $\text{KSb}(\text{OH})_6$. La temperatura es va mantenir a 25 °C i la força iònica es va fixar

a 10^{-3} , 0.01 i $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ mitjançant NaClO_4 en funció de l'experiment. El temps de contacte es va fixar a 7 dies ja que els experiments cinètics van mostrar que aquest temps era suficient per arribar a l'equilibri.

Tan en els experiments cinètics com els destinats a obtenir les isoterms de sorció, es va fixar el pH final mitjançant una concentració $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaHCO_3 a les dissolucions de partida. La fase sòlida es va separar de la fase líquida mitjançant filtres d'un sòl us de $0.45 \mu\text{m}$ de diàmetre de porus. Seguidament es va mesurar el pH de la fase líquida mitjançant un elèctrode de vidre combinat Ag/AgCl (Crison).

L'estudi de la variació de la sorció amb el pH també es va realitzar amb 0.05 g de goetita i 20 ml de fase líquida. En aquest cas, totes les dissolucions es van preparar amb aigua lliure de CO_2 (bullint un temps mínim de 15 minuts l'aigua MilliQ) i es van posar en contacte amb la fase sòlida sota atmosfera de N_2 en una cambra de guants. El pH es va ajustar mitjançant l'addició de HClO_4 i NaOH . Seguidament, els tubs es van col·locar a la cambra termostatitzada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i es van retirar al cap de 24 hores. El procés de filtració i mesura del pH de la fase líquida també es va realitzar sota atmosfera de N_2 .

Tots els experiments es van realitzar en tubs de PE de 30 ml.

4.5 Metodologia de càlcul

Els càlculs d'especiació química es van realitzar amb el programa PHREEQC [29] com en el capítol anterior. La mostra el diagrama de predominància de les espècies de Se en fase aquosa calculat mitjançant el programa HYDRA/MEDUSA [14]. En el capítol anterior s'inclou el diagrama de predominància de les espècies de Sb en fase aquosa (Figura 4-2).

La modelització de les dades experimentals amb el pH s'ha realitzat mitjançant el codi FITEQL 4.0 [30] que incorpora els càlculs electrostàtics inclosos en els models de complexació superficial.

4.6 Resultats i discussió

4.6.1 Interacció de Se amb goetita i hematita naturals

4.6.1.1. Cinètiques de sorció

Les Figura 4-3 i 4-4 mostren la variació del grau de sorció de Se(IV) amb goetita i hematita naturals. El pH final dels tubs no va diferir en més de 0.3 unitats respecte el pH inicial (7.5).

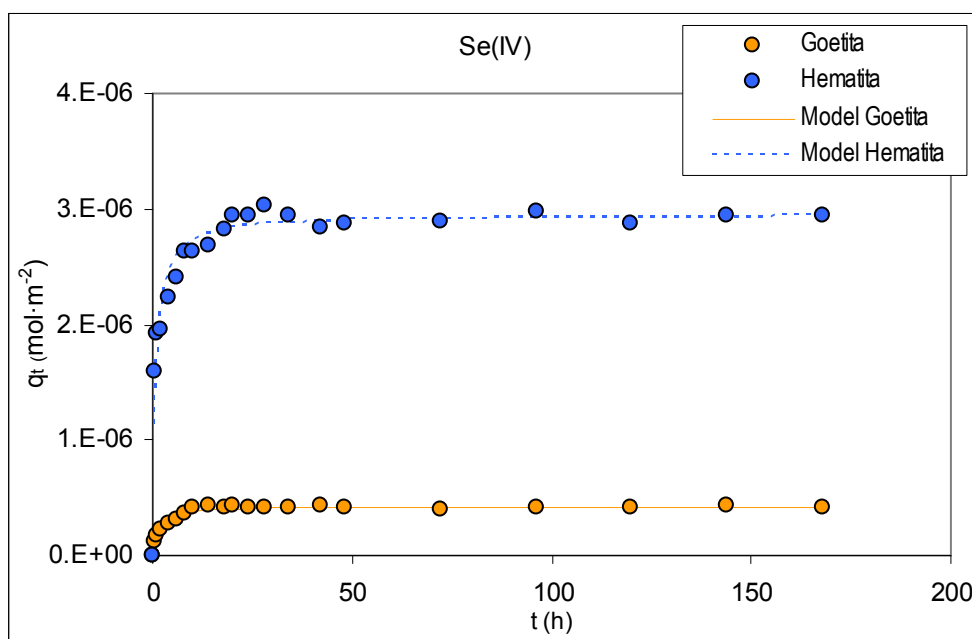


Figura 4-3. Evolució de la concentració de Se(IV) a la fase líquida en contacte amb goetita i hematita funció del temps ($C_0=10^{-5}$ mol Se·dm⁻³, $I=0.1$ mol·dm⁻³ NaCl). Les línies sòlides representen les prediccions del model de pseudo-segon ordre.

Com es pot observar, en tots els casos la concentració a la fase aquosa s'estabilitza en menys de 50 h, indicant que s'ha arribat a l'equilibri de reacció. Aquest resultat són coherents amb els estudis prèvis presents a la literatura. Martínez i col [17], per exemple, estudien la interacció entre Se(IV) i Se(VI) amb magnetita (Fe_3O_4) i obtenen resultats molt similars. Duc i col. [11] estudien la sorció de Se(IV) en hematita i observen que s'assoleix l'equilibri al cap de 65 h. Tot i això, els autors indiquen que la quantitat retinguda entre 4 i 65 h varia menys d'un 5%. D'altra banda, la majoria de treballs presents a la literatura que estudien la sorció de Se en òxids de Fe utilitzen temps d'agitació inferiors a 50 h [17,20,22,31-33].

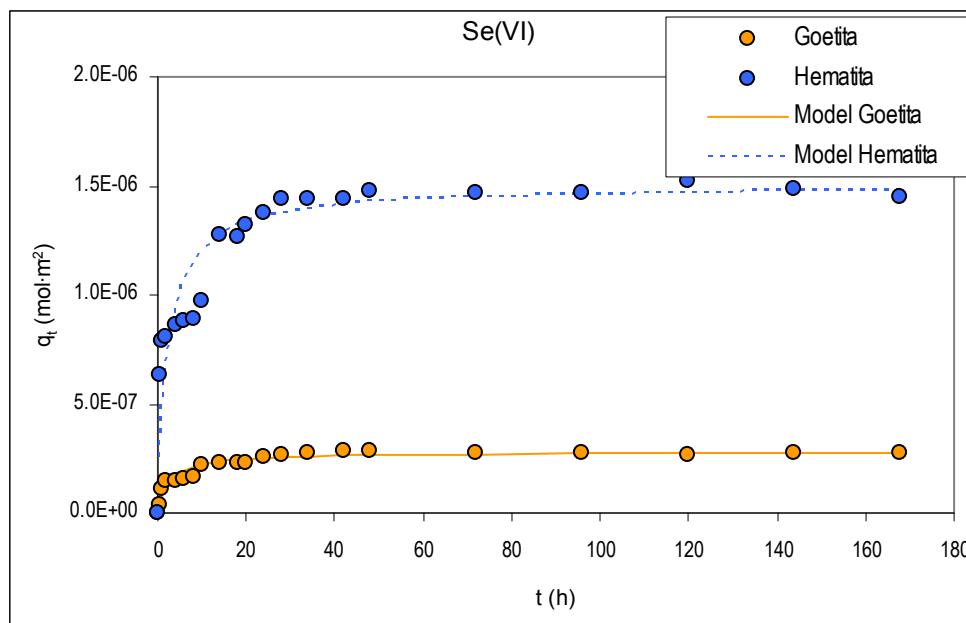


Figura 4-4. Evolució de la concentració de Se(VI) a la fase líquida en contacte amb goetita i hematita en funció del temps ($C_0=10^{-5}$ mol Se·dm⁻³, $I=0.1$ mol·dm⁻³ NaCl). Les línies sòlides representen les prediccions del model de pseudo-segon ordre.

Els models de pseudo-primer ordre, primer ordre i pseudo-segon ordre, descrits en el capítol anterior per modelar els resultats dels experiments cinètics de sorció de Sb(V) en sòls s'han utilitzat per intentar descriure els resultats obtinguts. La Taula 4-1 mostra els valors r^2 resultants de la regressió per mínims quadrats de les formes linealitzades dels models amb els resultats obtinguts.

Taula 4-1. Valors r^2 resultants de l'ajust per regressió lineal dels models cinètics als resultats experimentals

	Pseudo-primer ordre	Primer ordre	Pseudo-segon ordre
<i>Goetita – Se(IV)</i>	0.624	0.433	0.999
<i>Hematita – Se(IV)</i>	0.649	0.433	1.000
<i>Goetita – Se(VI)</i>	0.689	0.433	0.999
<i>Hematita – Se (VI)</i>	0.714	0.433	0.999

Com es pot observar, el model de pseudo-segon ordre és el que presenta coeficients de regressió més elevats. La Taula 4-2 resumeix els paràmetres obtinguts a partir de la regressió lineal per les quatre sèries experimentals.

Taula 4-2. Valors dels paràmetres del model de pseudo-segon ordre ajustats als resultats dels experiments cinètics de sorció de Se amb hematita i goetita naturals.

	q_e (mol·m ⁻²)	k_{p2} (m ² ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)
<i>Goetita – Se(IV)</i>	$(4.2\pm 0.4)\cdot 10^{-7}$	585±296
<i>Hematita – Se(IV)</i>	$(3.0\pm 0.1)\cdot 10^{-6}$	119±44
<i>Goetita – Se(VI)</i>	$(2.8\pm 0.2)\cdot 10^{-7}$	362±80
<i>Hematita – Se (VI)</i>	$(1.5\pm 0.1)\cdot 10^{-6}$	76±19

A la Figura 4-3 i la Figura 4-4 es mostren les prediccions del model de pseudo-segon i, com es pot observar, el model descriu perfectament els resultats obtinguts. Els valors de k obtinguts per al Se(IV) són lleugerament superiors als obtinguts pel Se(VI) en ambdós minerals, fet que podria estar relacionat amb el tipus de complexe superficial com s'observa posteriorment. D'altra banda, la goetita natural presenta valors de k superiors tan en el cas del Se(IV) com en el del Se(VI) i que indica que la velocitat de sorció és lleugerament més elevada en aquest mineral.

4.6.1.2. Isothermes de sorció

En aquestes sèries d'experiments, solucions amb concentracions inicials variables de Se(IV) i Se(VI) (entre $3 \cdot 10^{-6}$ i $5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³) es van posar en contacte amb ambdós minerals. Els valors de pH observats a l'equilibri van ser 7.6 ± 0.1 pel sistema Se(IV)-goetita, 7.2 ± 0.1 pel sistema Se(IV)-hematita, 7.3 ± 0.1 pel sistema Se(VI)-goetita i 6.9 ± 0.1 pel sistema Se(VI)-hematita. Les Figura 4-6 i Figura 4-6 mostren els resultats.

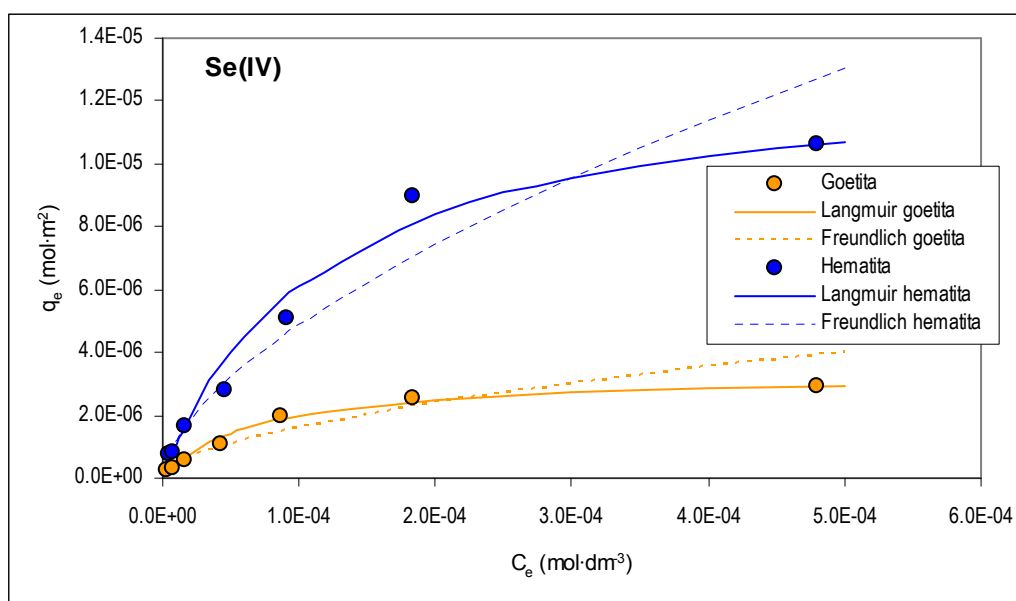


Figura 4-5. Isothermes de sorció per a Se(IV) en contacte amb goetita i hematita ($I=0.1$ mol·dm⁻³ NaCl) i prediccions del model de Freundlich i Langmuir.

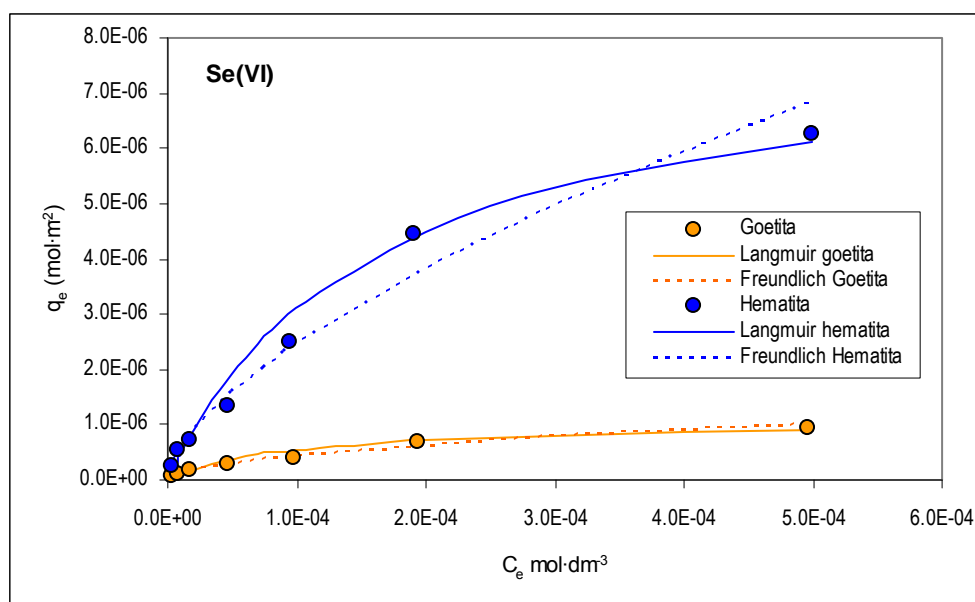


Figura 4-6. Isotermes de sorció per a Se(IV) en contacte amb goetita i hematita ($I=0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$) i prediccions del model de Freundlich i Langmuir.

Com es pot observar en els gràfics, la capacitat de sorció específica de l'hematita és superior a la de la goetita. Aquest comportament ja el van observar en un estudi anterior Gimenez i col. [34], mentre estudiaven la sorció de As en els mateixos sòlids. La poca variació en la concentració a la fase sòlida observada pel cas de la goetita a partir de concentracions a la fase líquida de $2\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, indica que gairebé s'arriba a la saturació del sòlid i que no queden *sites* disponibles per a la sorció. En el cas de l'hematita, no s'observa aquest comportament, fet que indica que encara no s'ha arribat a la saturació del sòlid.

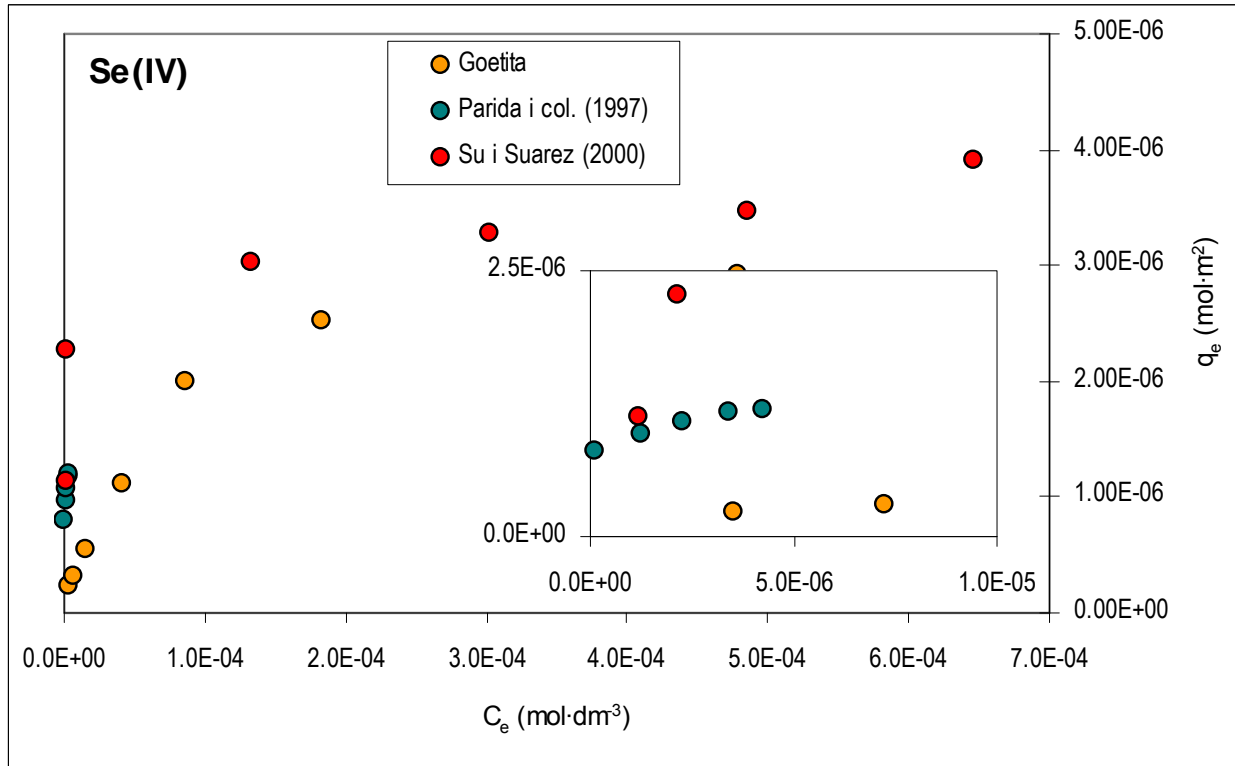


Figura 4-7. Comparació dels resultats obtinguts pel sistema goetita – Se(IV) (●), amb els obtinguts per Parida i col [32] (●, pH = 6.5, I = 0.1 mol·dm⁻³ KCl) i Su i Suarez [22] (●, pH = 5.0, I = 0.01 NaCl).

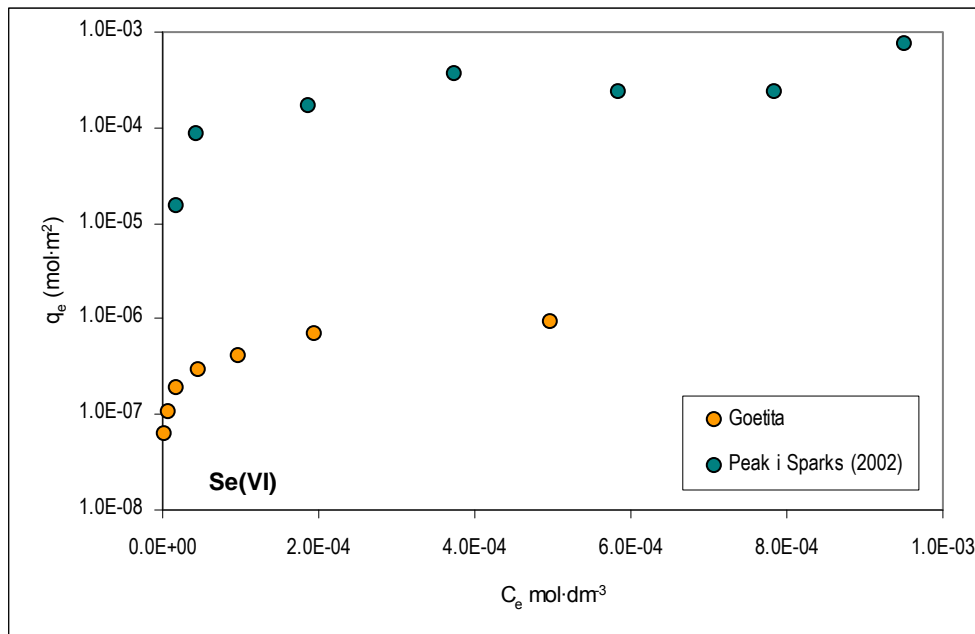


Figura 4-8. Comparació dels resultats obtinguts pel sistema goetita – Se(VI) (●), amb els obtinguts per Peak i Sparks [32] (●, pH = 6, I = 0.1 mol·dm⁻³ NaCl).

Comparant els resultats obtinguts amb els presents a la bibliografia a pH d'equilibri similars (Figura 4-7 i Figura 4-8), Su i Suarez [22] observen un grau de sorció específic de Se(IV) en goetita

sintètica a un pH d'equilibri de 5.0 similar al del present estudi. Parida i col. [32] també observen graus de sorció similars de Se(IV) en goetita a baixes concentracions ($2 \cdot 10^{-7}$ a $5 \cdot 10^{-6}$ mol·dm⁻³) similars als observats en el present estudi. D'altra banda, la capacitat de sorció a pH = 6 de Se(VI) de la goetita utilitzada per Peak i Sparks [33] és molt superior a l'observada en el present estudi, fet que evidencia la dificultat de comparar resultats obtinguts a diferents condicions. La utilització per part de Peak i Sparks de goetita rentada amb àcid podria ser la causa de les discrepàncies observades entre ambdós estudis.

Mitjançant regressió per mínims quadrats de les formes linealitzades de l'equació de Freundlich i Langmuir (veure capítol anterior), s'ha intentat ajustar les dades experimentals obtingudes a aquests dos models de sorció semi-empírics. La mostra els resultats de la regressió per mínims quadrats.

Taula 4-3. Resultats de la regressió lineal de les dades experimentals de Se amb goetita i hematita i paràmetres resultants per les isoterms de Freundlich i Langmuir

		Langmuir				Freundlich			
		K_l (dm ³ ·mol ⁻¹)	Γ_{max} (mol·m ⁻²)	r^2	χ^2	K_f	l	r^2	χ^2
Se(IV)	Goetita	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$(3.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	0.99	$9.2 \cdot 10^{-6}$	$(3.0 \pm 1.5) \cdot 10^{-4}$	1.7 ± 0.1	0.96	$4.8 \cdot 10^{-7}$
	Hematita	$(8.7 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	0.96	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$(1.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	1.6 ± 0.1	0.97	$9.6 \cdot 10^{-7}$
Se(VI)	Goetita	$(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^4$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	0.96	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$(5.8 \pm 1.2) \cdot 10^{-4}$	1.9 ± 0.1	0.99	$2.1 \cdot 10^{-8}$
	Hematita	$(6.3 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(8.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	0.92	$8.9 \cdot 10^{-6}$	$(8.3 \pm 2.6) \cdot 10^{-4}$	1.6 ± 0.1	0.99	$2.5 \cdot 10^{-7}$

Tot i que ambdues isoterms descriuen correctament els resultats experimentals obtinguts, a jutjar pels valors de r^2 i χ^2 obtinguts, sembla que la isoterma de Freundlich s'ajusta millor a les dades experimentals. Tot i això, observant les Figures 4-5 i 4-6, s'observa que la isoterma de Langmuir prediu correctament la saturació dels sòlids estudiats, especialment en el cas de la goetita. De fet, el model de la isoterma de Langmuir incorpora el paràmetre Γ_{max} que correspon a la màxima capacitat de sorció i, per tant, el seu rang d'aplicació no només es limita en el rang lineal de la isoterma, com el coeficient de partició, ni quan el nombre de *sites* ocupats és molt inferior al de *lliures* com és el cas de la isoterma de Freundlich.

Els valors de k observats en ambdues isoterms són superiors, tal i com era d'esperar, en el cas de la hematita tan per Se(IV) com per Se(VI) en concordança amb la major capacitat de sorció d'aquest mineral respecte la goetita. La capacitat màxima de sorció (Γ_{max}) per ambdós sòlids cau dins del rang predit per Davis i Kent [23]: 1.7×10^{-6} to 1.7×10^{-5} mol m⁻². L'ordre de magnitud de la capacitat màxima de sorció també és similar a l'observat per Martinez i col. ($3.13 \cdot 10^{-6}$ mol·dm⁻³ pel Se(IV) i $3.5 \cdot 10^{-6}$ mol·dm⁻³ pel Se(VI) [17] en el seu estudi amb hematita natural. Duc i col. [31] observen una capacitat màxima de sorció de Se(IV) de $5.9 \cdot 10^{-6}$ i $7.0 \cdot 10^{-6}$ mol·m⁻² per goetita i hematita sintètiques, valors molt similars als del present estudi.

Tot i això, cal tenir en compte que els valors de Martinez i col. es van obtenir a pH al voltant de 4 i els del present estudi a 7.5. És complicat comparar resultats d'isoterms de sòlids diferents que no s'han

obtingut al mateix pH ja que aquest últim paràmetre té una gran influència sobre el grau de sorció com es discuteix en el següent apartat.

4.6.1.3. Sorption edges. Efecte del pH sobre la sorció

Aquests experiments es van realitzar de manera anàloga als anteriors però amb una concentració inicial fixe de Se igual a 10^{-5} mol·dm⁻³ i ajustant el pH inicial mitjançant l'addició de HCl i NaOH. D'aquesta manera es van obtenir les variacions representades a les Figura 4-9 i Figura 4-10.

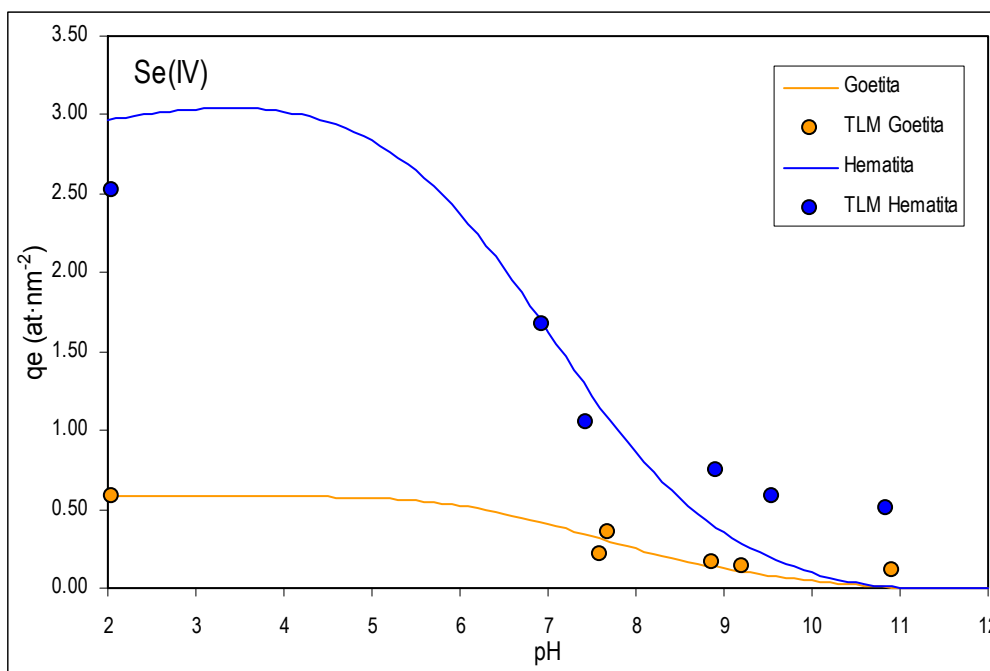


Figura 4-9. Variació del grau de sorció de Se(IV) amb el pH per la goetita i hematita naturals ($C_0=10^{-5}$ mol Se·dm⁻³ $I=0.1$ mol·dm⁻³ NaCl). Les línies representen les prediccions del model de triple capa (TLM) ajustat a les dades experimentals.

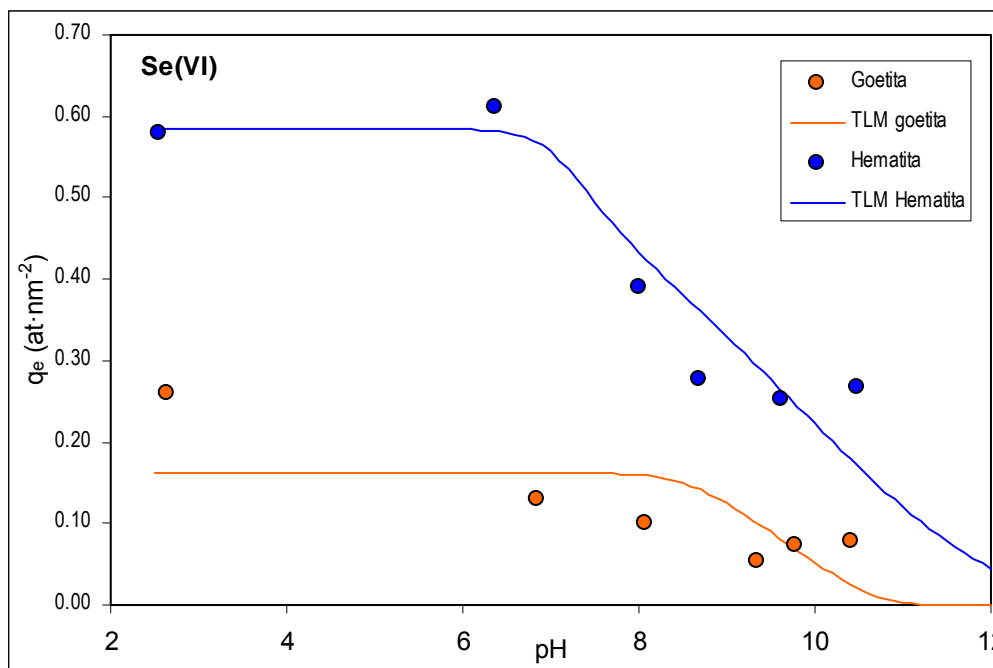


Figura 4-10. Variació del grau de sorció de Se(VI) amb el pH per la goetita i hematita naturals ($C_0=10^{-5}$ mol Se·dm⁻³ I=0.1 mol·dm⁻³ NaCl). Les línies representen les prediccions del model de triple capa (TLM) ajustat a les dades experimentals.

Com es pot observar, en tots els casos la sorció es veu afavorida a pH àcids i comença a decreixer a partir de pH 7. Aquest fet era d'esperar si tenim en compte que a pH àcid les superfícies dels òxids de Fe es troben carregades positivament i que la majoria d'espècies de Se en fase aquosa té una càrrega negativa. El màxim de sorció sembla que s'obté en tots els casos a pH inferiors a 6.

Les dades obtingudes s'han ajustat utilitzant complexos superficials i definint el model electrostàtic de la triple capa (TLM). Quan la interacció d'un grup funcional superficial amb una ió o mol·lècula present a la solució esdevé una entitat mol·lècular estable, aquest s'anomena complexe superficial [35]. Hi ha un gran nombre de models utilitzats per descriure els fenòmens d'adsorció que poden tenir lloc en el sistema sòl-solució i la literatura referida a aquests models és nombrosa [4, 35-38].

La majoria de models, utilitzen reaccions de protonació i desprotonació per descriure el comportament àcid-base d'una fase superficial (veure capítol anterior). El treball elèctric realitzat al moure ions al llarg de la zona d'influència de la càrrega adjacent a la interfase afectarà l'activitat de les espècies prop de la superfície carregada. La relació entre l'activitat de les espècies en zones no influenciades per la càrrega superficial (lluny de la superfície) i la seva activitat en zones d'influència de la càrrega desenvolupada a la superfície de les partícules ve governada per la relació de Boltzmann:

$$\frac{a_i}{a_{i,\infty}} = e^{-z_i F \psi / RT} \quad 4.1$$

On a_i és l'activitat a la superfície de l'espècie i amb càrrega z_i i $a_{i\infty}$ l'activitat a la dissolució. Ψ_i és el potencial electrostàtic, F la constant de Faraday, R la constant dels gasos i T la temperatura. En tots els models, la superfície està separada de la dissolució per una capa difosa de contraions enllaçats no específicament. Els models difereixen en la descripció de l'interfase entre la superfície carregada i la dissolució, en l'assignació dels diferents tipus d'ions a diferents plans o capes d'adsorció i en les relacions electrostàtiques i les equacions càrrega-potencial utilitzades per les diferents capes.

Per superfícies inorgàniques, cal destacar els models de la capa difosa (DLM) [39], capacitància constant (CCM) [37,40,41], triple capa (TLM) [23], càrrega i potencial variable (VSC-VSP)[23,42-45], generalitzat de les dues capes [46], un-pK d'Stern [47-51] i distribució de càrrega (CD-MUSIC) [48].

El model de triple capa consisteix de dues capes capacitant i una difosa. El model original assumeix que tots els metalls i lligands es retenen com a complexos d'esfera externa i només els H^+ i els OH^- es poden adsorbir com a complexos d'esfera interna (Figura 4-11).

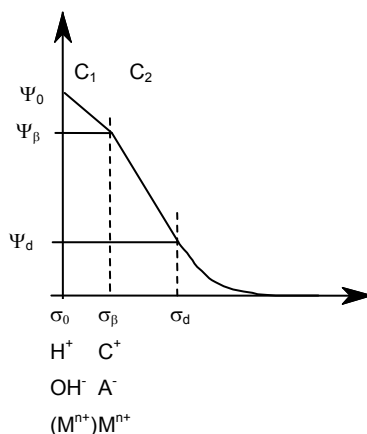


Figura 4-11. Localització dels ions, els potencials, càrregues i capacitàncies pel model de la triple capa. Entre parèntesis hi ha la localització d'ions correspo

El balanç de la càrrega superficial és pel model TLM esdevé:

$$\sigma_t = \sigma_H + \sigma_{OS} \quad 4.2$$

On σ_H és la càrrega deguda als H^+ i els OH^- i σ_{OS} la càrrega deguda als complexos d'esfera externa. D'aquesta manera els H^+ i els OH^- estan situats a la capa o i la resta de metalls, lligands, cations (C^+) i anions (A^-) majoritaris es troben situats a la capa β . La capa difosa comença a pla d i s'exté fins a la solució. En el present estudi s'ha utilitzat el model modificat de la triple-capa desenvolupat per Hayes i Leckie [18,52]. Aquest contempla l'adsorció de metalls i lligands com a complexos d'esfera interna, de manera que queden situats al pla o. Així doncs, el balanç de càrrega superficial queda:

$$\sigma_t = \sigma_H + \sigma_{OS} + \sigma_{IS} \quad 4.3$$

On σ_{IS} és la càrrega corresponent als complexos d'esfera interna. Les equacions que representen les tres capes i relacionen el potencial amb la càrrega són:

$$\Psi_o - \Psi_\beta = \frac{\sigma_o}{C_1} \quad 4.4$$

$$\Psi_\beta - \Psi_d = \frac{\sigma_d}{C_2} \quad 4.5$$

$$\sigma_d = \sqrt{(-8RTC\varepsilon_0\varepsilon_r)} \cdot \sinh(F\Psi_d / 2RT) \quad 4.6$$

on σ té unitats $C \cdot m^{-2}$, C_1 i C_2 són les denstat de capacitància a les capes o i β , ε_0 és la permetivitat del buit, ε_r la constant dielèctrica de l'aigua i C és la conentració de l'electròlit 1:1 de la dissolució.

Les anteriors equacions ja estan incorporades en el codi FITEQL 4.0 [30] que s'ha utilitzat per ajustar les constants d'equilibri de les reaccions de complexació superficial. Les reaccions i constants de la Taula 4-4 s'han utilitzat per descriure les reaccions de protonació i desprotonació de la superfície, així com la complexació superficial dels cations i anions majoritaris (Na^+ i Cl^-)

Taula 4-4. Reaccions i constants de protonació, desprotonació i complexació de l'electrolit de fons utilitzandes per a l'ajust de les constants de complexació superficial de Se(IV) i Se(VI) en hematita i goetita mitjançant el model de triple capa modificat. Les constants de protonació i desprotonació de les espècies de Se s'han obtingut de la Nuclear Energy Agency (NEA) [53] i les de protonació i desprotonació dels minerals i complexació de NaCl s'han calculat segons Sverjensky [54]

Reacció	log K (Goetita)	log K (Hematita)
$HSeO_3^- \leftrightarrow SeO_3^{2-} + H^+$		-8.36
$HSeO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2SeO_3$		2.64
$HSeO_4^- \leftrightarrow SeO_4^{2-} + H^+$		-1.75
$>Fe-OH + H^+ \leftrightarrow >Fe-OH_2^+$	7.99	9.05
$>Fe-OH \leftrightarrow >Fe-O^- + H^+$	-10.41	-10.05
$>Fe-OH + H^+ + Cl^- \leftrightarrow >Fe-OH_2^+ - Cl^-$	7.01	6.85
$>Fe-OH + Na^+ \leftrightarrow >Fe-O^- - Na^+ + H^+$	-11.18	-11.84

Sverjensky i Fukushi [54] proposen uns valors per les constants de protonació i desprotonació i les de complexació superficial dels cations i anions majoritaris referits a l'estat estàndard per *sites* sorbents ($>FeOH$) i espècies adsorbides ($>FeOH_2^+$, $>FeO^-$). Els valors s'han de corregir per l'àrea superficial i la densitat superficial de *sites* ja que l'estat estàndard utilitzat suposa una àrea superficial de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ i una densitat superficial de $10^{19} \text{ sites} \cdot \text{m}^{-2}$. En el present estudi la densitat superficial de *sites* s'ha calculat a partir de la capacitat màxima de sorció (Γ_{max}) determinada ajustant el model de Langmuir a les dades experimentals de les isoterms pels models corresponents al Se(IV). En el cas del Se(VI), els valors s'han de la densitat de *sites*, s'han considerat una variable d'ajust.

La capacitança de la capa interna C_1 també s'han obtingut del treball de Sverjensky [54]: $0.88 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el cas de l'hematita i $0.6 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el de la goetita. Tot i que el CO_2 no es va excloure dels experiments, la sorció de carbonat i bicarbonat no s'ha inclòs en el model. Les impureses de quars detectades a l'espectre de difracció de raigs-X tampoc s'han tingut en compte en el model ja que la retenció de selenat en aquest mineral es pot considerar negligible en el rang de pH estudiat [55].

En el present estudi, s'han utilitzat els complexos superficials proposats per Duc i col. [11] per predir l'adsorció de Se(IV) i els proposats per Fukushi i Sverjensky [9] per predir l'adsorció de Se(VI). La Taula 4-5 resumeix els valors de les constants obtingudes mitjançant el codi FITEQL i les reaccions proposades pels complexos superficials:

Taula 4-5. Complexos superficials proposats i resultats de l'ajust de les constants d'equilibri mitjançant el codi FITEQL

	Mineral	Reaccions de complexació	log K	Densitat <i>sites</i> (sites nm^{-2})	WSOS/DF
Se(IV)	Hematite	$>\text{FeOH} + \text{HSeO}_3^- > \text{FeOSeO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	5.49	7.83	1.39
	Goethite	$>\text{FeOH} + \text{HSeO}_3^- > \text{FeOSeO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	6.66	1.99	1.61
		$>\text{FeOH} + \text{HSeO}_3^- + \text{H}^+ > \text{FeOHSeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	11.69		
Se(VI)	Hematite	$2 >\text{FeOH} + \text{HSeO}_4^- + \text{H}^+ > (\text{FeOH}_2)^+ - \text{SeO}_4^{2-}$	33.42	1.49	1.42
		$>\text{FeOH} + \text{HSeO}_4^- > \text{FeOSeO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	12.92		
	Goethite	$2 >\text{FeOH} + \text{HSeO}_4^- + \text{H}^+ > (\text{FeOH}_2)^+ - \text{SeO}_4^{2-}$	35.76	1.23	0.03
		$>\text{FeOH} + \text{HSeO}_4^- > \text{FeOSeO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	16.6		

Com es pot observar, el valor WSOS/DF que indica la suma de quadrats ponderada dividida pels graus de llibertat és inferior a 2, fet que indica que el model proposat descriu relativament bé les dades experimentals. En el cas del selenit, un complexe superficial monodentat d'esfera interna desprotonat descriu correctament la sorció en hematita mentres que en el cas de la goetita es requereix un complexe protonat addicional per descriure correctament les dades experimentals. En el cas del selenat, l'adsorció es pot descriure correctament amb un complexe bidentat d'esfera externa i una mescla d'aquest i un complexe d'esfera interna desprotonat en el cas de la goetita. La Figura 4-9 i la Figura 4-10 mostren les prediccions dels models utilitzats i, com es pot observar, els models s'ajusten correctament a les dades experimentals.

El valor obtingut per la constant de complexació de sistema Se(IV)-hematita és molt similar als valors proposats per Duc i col. [11] (6.11-6.71). D'altra banda, Duc i col. obtenen el valor WSOS/DF més baix quan intenten representar les dades experimentals mitjançant un complexe bidentat d'esfera interna ($[\text{FeO}]_2\text{SeO}$). Catalano i col. [19], a partir dels resultats d'experiments XAS, també proposen un complexe *bridging* bidentat que concordaria amb el proposat per Duc i col. Tot i que es va intentar ajustar les dades experimentals utilitzant únicament aquest complexe, l'algorisme d'ajust no arribava mai a convergir. Aquest fet es podria explicar si és tinguéssin en compte les diferències estructurals entre l'hematita sintètica utilitzada pels estudis anteriors i l'hematita natural utilitzada en el present estudi.

En el cas del sistema Se(IV)-goetita, el valor obtingut per al complexe desprotonat, és similar a l'obtingut per Hayes i col. [16] (4.51). Tot i això, l'ajust va millorar considerablement quan es va introduir el complexe protonat proposat per Duc i col. en el cas de la hematita.

El sistema Se(VI)-hematita i Se(VI)-goetita s'han modelat mitjançant una mescla d'un complexe desprotonat d'esfera interna (FeOSeO_3^-) i un complexe bidentat binuclear d'esfera externa ($[\text{FeOH}_2]^+_{2-\text{SeO}_4^{2-}}$). Fukushi i Sverjensky [9] també utilitzen aquests dos complexos superficials per descriure els resultats experimentals obtinguts per Hayes i col. [16] i Rietra i col. [49]. Els valors obtinguts per Fukushi i Sverjensky per al logaritme de la constant de complexació d'aquesta espècie varien entre 8.4 i 8.0 per al complexe d'esfera interna i proposen un valor de 11.1 per al complexe d'esfera externa. Tot i les discrepàncies observades entre els valors proposats en el present estudi i els proposats per Fukushi i Sverjensky, els resultats del present estudi prediuen acceptablement els resultats experimentals obtinguts. El fet d'introduir el nombre de *sites* com a paràmetre d'ajust pot ser la causa d'aquesta discrepància tot i que era la única forma d'arribar a la convergència en el programa de regressió. La utilització del nombre màxim de sites obtingut a partir de la isoterma de Langmuir no permetia, en cap cas, la correcta descripció de les dades experimentals.

4.6.2 Interacció de Sb amb goetita sintètica

4.6.2.1. Cinètiques de sorció

La Figura 4-12 representa el valor de K_d calculat a partir dels resultats dels experiments que tenien com a objectiu estudiar la velocitat d'adsorció de Sb en goetita i l'efecte de la temperatura sobre aquesta. S'ha escollit la representació de $\log K_d$ en funció del temps per les diferents concentracions inicials utilitzades i tenint en compte que, segons la isoterma (veure apartat), a aquestes concentracions d'equilibri, la representació de q_e i C_e és lineal i, per tant, la K_d és constant a mateixa temperatura i permet comparar els resultats.

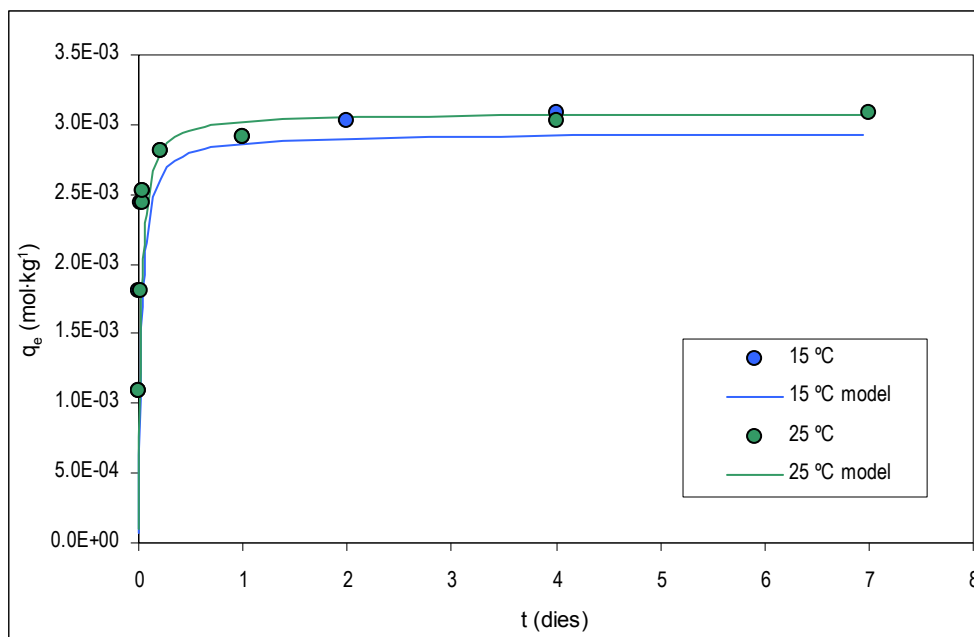


Figura 4-12. Evolució de $\log(K_d)$ de sorció de Sb(VI) en goetita en funció del temps a diferents temperatures ($C_0=8 \cdot 10^{-6}$ mol Sb·dm⁻³ a 15 i 25 °C, $I=0.01$ mol·dm⁻³ NaClO₄). Les línies representen les prediccions del model de pseudo-segon ordre.

Els valor promig de pH mesurats al final dels experiments va ser de 8.04. Les mostres individuals no es van desviar més de 0.2 unitats respecte aquest promig.

Les dades experimentals s'han ajustat als models de primer ordre, pseudo-primer ordre i pseudo-segon ordre. La Taula 4-6 mostra els valors r^2 resultants de l'ajust per regressió per mínims quadrats als models linealitzats.

Taula 4-6. Valors r^2 resultants de l'ajust per regressió lineal dels models cinètics als resultats experimentals.

	Primer ordre	Pseudo-primer ordre	Pseudo-segon ordre
15 °C	0.588	0.663	0.999
25 °C	0.619	0.520	0.999

Com es pot observar el model de pseudo-segon ordre descriu perfectament els resultats experimentals obtinguts. La Taula 4-7 resumeix els valors dels paràmetres obtinguts amb aquest model.

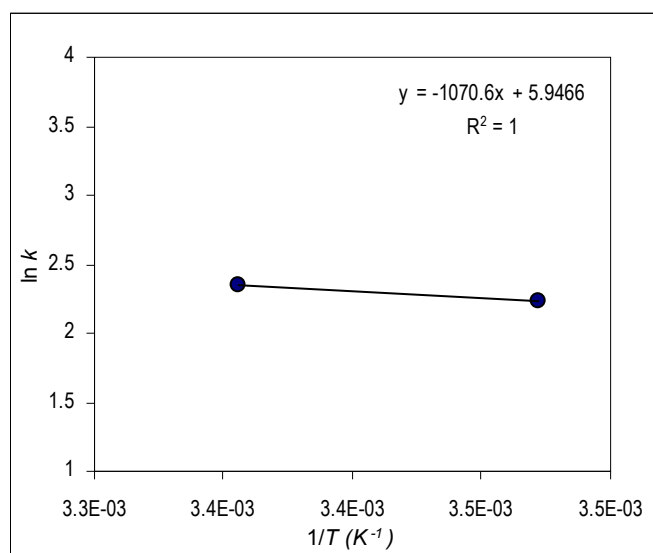
Taula 4-7. Valors dels paràmetres del model de pseudo-segon ordre ajustats resultats dels experiments cinètics de sorció de Sb(V) en goetita.

	q_e (mol · kg)	k_{p2} (kg · mol ⁻¹ · min ⁻¹)
15 °C	(2.937±0.011) · 10 ⁻³	9.3±3.8
25 °C	(3.085±0.011) · 10 ⁻³	10.5±6.7

Tot i que la utilització de diferents concentracions inicials a la dissolució de partida dificulta la interpretació de les dades, a la Figura 4-12 no s'observa un augment de la velocitat de reacció amb la temperatura. Tenint en compte l'equació d'Arrhenius [56]:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad 4.7$$

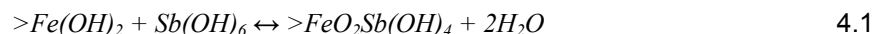
on k és la constant de velocitat, A és un factor de freqüència, E és l'energia d'activació, R la constant universal dels gasos (J · K⁻¹ · mol⁻¹) i T la temperatura absolut. Així, la representació dels de $\ln(k)$ en funció de $1/T$ hauria de seguir una línia recta de pendent $-E/R$ i ordenada a l'origen A :

Figura 4-13. Representació de $\ln k$ en funció de $1/T$ i regressió lineal per mínims quadrats segons l'equació d'Arrhenius

Com es pot observar a la Figura 4-13, el pendent de la recta $\ln(k)$ en funció de $1/T$ correspon a una energia d'activació $E = 8.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tot i això, en el rang de temperatures estudiat, la variació de la constant de velocitat és negligible si tenim en compte els resultats de la Taula 4-7.

Els resultats obtinguts mostren que la reacció de sorció en les condicions estudiades assoleix l'equilibri en un temps inferior a 7 dies. Aquest resultat és consistent amb els resultats del capítol anterior i amb els temps d'agitació utilitzats per Leuz i col. [27]. El fet que en uns materials de naturalesa tan diferent (sòls calcàris i goetita) el temps d'equilibri sigui similar evidencia que o bé la sorció en els sòls calcàris té lloc en els òxids de Fe i que la difusió intrapartícula domina el procés de sorció, o bé que l'agitació en ambdós casos era suficient per eliminar possibles fenòmens de transport

i la velocitat de reacció observada corresponia únicament a la velocitat química de reacció i el model obtingut seria consistent a la reacció de complexació superficial proposada per Leuz i col. [27]:



4.6.2.2. Isothermes de sorció. Efecte de la força iònica i la temperatura sobre el grau de sorció.

Amb l'objectiu d'estudiar l'efecte de la concentració en equilibri amb el grau de sorció, es van realitzar experiments variant la concentració inicial de Sb(V). Les concentracions inicials utilitzades es van variar de 10^{-6} a 10^{-3} mol·dm⁻³. Concentracions inicials inferiors donaven una concentració a l'equilibri per sota del límit de detecció de la tècnica utilitzada i concentracions superiors podien resultar en precipitació de sals d'antimoni ($Ca(Sb[OH]_6)_2$ i $NaSb(OH)_6$) tal i com s'ha discutit en el capítol anterior [57]. El pH final promig de les dissolucions en equilibri va ser de 8.03 sense que cap mostra es desviés més de 0.3 unitats.

Per estudiar l'efecte de la força iònica sobre el grau de sorció es van realitzar isoterms fixant la força iònica mitjançant una concentració de 0.1 i 10^{-2} mol·dm⁻³ de $NaClO_4$. També es va fer una sèrie sense $NaClO_4$ a la dissolució ja que un càlcul aproximat amb el programa PHREEQC [29] va indicar la concentració 10^{-3} mol·dm⁻³ de $NaHCO_3$ utilitzada en totes les dissolucions per fixar el pH final a un valor aproximat a l'observat en els sòls de l'anterior capítol aportava una força iònica final de 10^{-3} mol·dm⁻³.

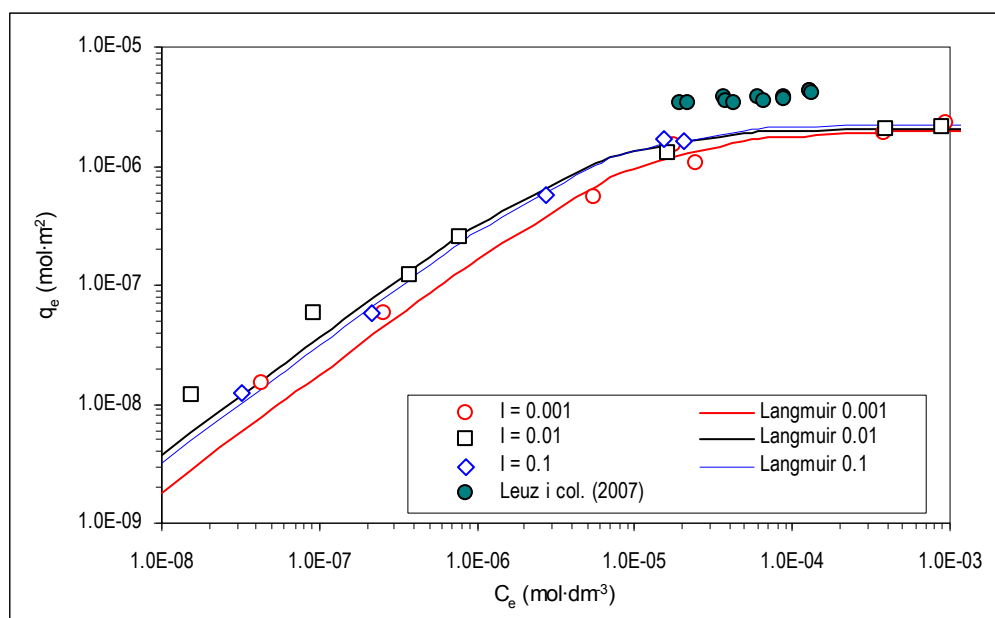


Figura 4-14. Isothermes de sorció de Sb(V) en goetita a diferents forces iòniques i en medi 10^{-3} mol·dm⁻³ de $NaHCO_3$ (T=25 °C). Les línies representen les prediccions del model de Langmuir. S'inclouen els valors obtinguts per Leuz i col. [27], pH=3.0, $I=0.01$ mol·dm⁻³ $KClO_4$.

La Figura 4-14 mostra els resultats de les isoterms de sorció a diferents forces iòniques. No s'observen canvis significatius en el grau de sorció tot i que la força iònica s'ha variat 2 ordres de magnitud. Aquest fet és consistent amb la formació de complexes d'esfera interna. Canviar la concentració de l'electrolit de fons influencia l'adsorció en almenys dues maneres: afectant els potencials intersticials i, per tant, l'activitat de les espècies adsorbides i influenciant la competició entre els ions de l'electrolit i els ions que s'adsorbeixen pels *sites* disponibles [16]. Seguint aquest raonament i en consistència amb el model modificat de la triple capa (Figura 4-11), els complexes d'esfera externa són més sensibles a les variacions en la força iònica ja que aquests últims estan situats en el mateix pla que els ions corresponents a l'electrolit de fons (pla β) i, per tant, variacions a la força iònica causen un canvi superior en els coeficients d'activitat. D'altra banda, els complexes d'esfera interna es troben situats en el pla 0 com els protons i els hidroxils i, per tant, un canvi en la força iònica no els afecta en el mateix grau.

Tot i això, Leuz i col. [27] observen una disminució del grau de sorció amb l'increment de la força iònica. Aquest fet, aparentment en contradicció amb la formació d'un complex d'esfera interna, és explicat pels autors per la formació de parells iònics KSb(OH)_6^0 (els autors van fer servir KClO_4 per fixar la força iònica) que redueixen l'activitat de l'anió Sb(OH)_6^- en dissolució, i, per tant, el grau de sorció disminueix a mesura que s'incrementa la força iònica. Stumm i Morgan [37] prediuen un valor del $\log K$ per a la formació de parells iònics de càrrega oposada igual a 1 entre 0 i 1. No obstant això, Leuz i col. utilitzen un valor de $\log K$ per a la formació de KSb(OH)_6^0 que explica la variació amb la força iònica observada. Tenint en compte els resultats del present estudi, el valor del logaritme la constant de formació del parell iònic NaSb(OH)_6^0 ha de ser inferior, en concordança amb els valors proposats per Stumm i Morgan. D'altra banda, els valors observats per Leuz i col. són consistents amb els valors observats en el present estudi. El fet que el grau de sorció sigui lleugerament superior a l'observat en el present estudi, es pot explicar si es té en compte que els autors han treballat a $\text{pH}=3.0$ on la sorció es veu notablement afavorida.

Els valors obtinguts es van intentar descriure mitjançant les isoterms de Freundlich i Langmuir. La Taula 4-8 mostra els resultats dels paràmetres obtinguts.

Taula 4-8. Resultats de la regressió lineal de les dades experimentals a diferents forces iòniques de Sb(V) amb goetita i paràmetres resultants per les isoterms de Freundlich i Langmuir.

I ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	K_l ($\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	Langmuir			Freundlich			
		Γ_{max} ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$)	r^2	χ^2	K_f	l	r^2	χ^2
10^{-3}	$(9.05\pm 2.80)\cdot 10^4$	$(1.98\pm 0.04)\cdot 10^{-5}$	0.998	$2.4\cdot 10^{-7}$	$(4.04\pm 4.30)\cdot 10^{-4}$	1.73 ± 0.25	0.922	$5.6\cdot 10^{-6}$
0.01	$(1.79\pm 0.44)\cdot 10^5$	$(2.09\pm 0.01)\cdot 10^{-5}$	1.000	$7.4\cdot 10^{-8}$	$(8.97\pm 6.97)\cdot 10^{-5}$	2.19 ± 0.28	0.924	$1.6\cdot 10^{-6}$
0.1	$(1.41\pm 0.35)\cdot 10^5$	$(2.26\pm 0.20)\cdot 10^{-5}$	0.973	$3.6\cdot 10^{-6}$	$(8.80\pm 4.96)\cdot 10^{-3}$	1.28 ± 0.06	0.991	$2.67\cdot 10^{-5}$

Com es pot observar, tot i que no s'observen diferències significatives quan es comparen els resultats experimentals a diferents forces iòniques (Figura 4-14), si que s'observen lleugeres variacions en els valors dels paràmetres obtinguts per les isoterms, fet que dificulta la comparació i evidencia les dificultats d'utilitzar mètodes de regressió lineal a partir de dades en un rang que abarca diferents

ordres de magnitud. Tot i això, les isoterms de Langmuir obtingudes són capaces de predir correctament el grau de sorció dels sistemes estudiats.

Amb l'objectiu d'estudiar l'efecte de la temperatura sobre el grau de sorció, també es van realitzar experiments amb per obtenir isoterms a 15, 25 i 35 °C. Les condicions experimentals van ser 0.01 mol·dm⁻³ de NaClO₄ per fixar la força iònica i 10⁻³ mol·dm⁻³ de NaHCO₃ per fixar el pH final de les dissolucions. Les concentracions inicials de Sb(V) es van variar de 10⁻⁶ a 10⁻³ mol·dm⁻³ i el pH final promig de les dissolucions va ser de 7.97 amb una variació individual inferior a 0.2 unitats en tots els experiments. La Figura 4-15 mostra els resultats d'aquests experiments.

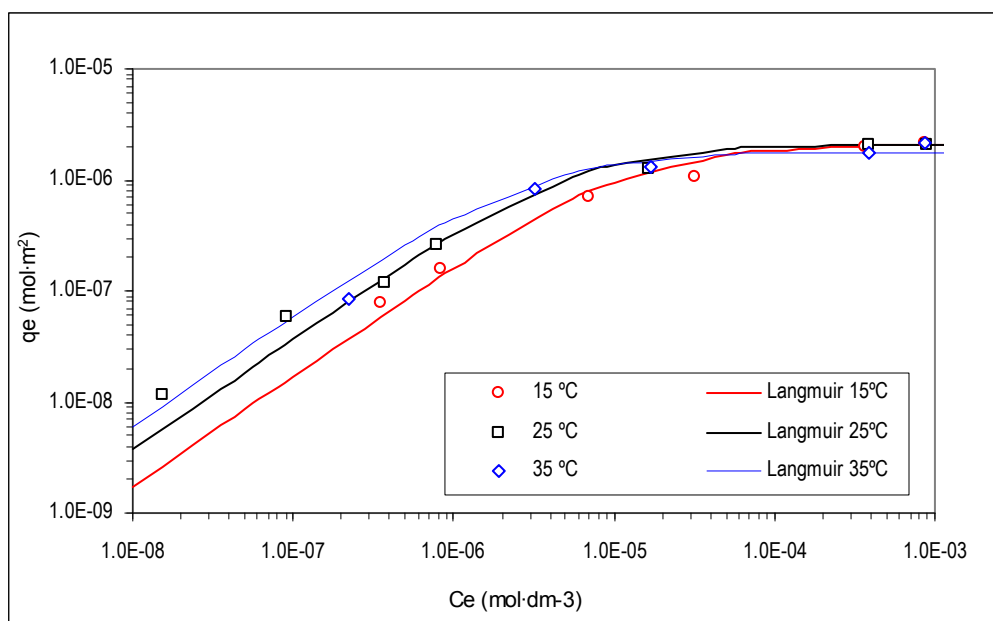


Figura 4-15. Isoterms de sorció de Sb(V) en goetita a diferents temperatures i en medi 10⁻³ mol·dm⁻³ de NaHCO₃ (I=0.01 mol·dm⁻³ NaClO₄). Les línies representen les prediccions del model de Langmuir.

En aquest cas, sí que s'observa un lleuger increment de la sorció amb la temperatura. Diversos autors ja havien observat aquest comportament estudiant fenòmens d'adsorció en d'altres sistemes [58,59]. Aquest fet que indicaria que el fenomen de l'adsorció és un procés endotèrmic, afavorit a temperatures altes. Tot i això, la capacitat màxima de sorció roman insensible als canvis de temperatura fet que és consistent amb la presència d'un nombre finit de *sites* disponibles per a sorció.

Taula 4-9. Resultats de la regressió lineal de les dades experimentals a diferents temperatures de Sb(V) amb goetita i paràmetres resultants per les isoterms de Freundlich i Langmuir.

T (°C)	K_L (dm ³ ·mol)	Langmuir			Freundlich			
		Γ_{max} (mol·m ⁻²)	r^2	χ^2	K_f	l	r^2	χ^2
15	(8.31±3.72)·10 ⁴	(2.08±0.06)·10 ⁻⁶	0.995	1.96·10 ⁻⁴	(5.74±3.84)·10 ⁻⁵	2.40±0.34	0.926	3.55·10 ⁻⁵
25	(1.79±0.45)·10 ⁵	(2.09±0.02)·10 ⁻⁶	1.000	7.43·10 ⁻⁸	(8.97±6.97)·10 ⁻⁵	2.19±0.28	0.924	1.62·10 ⁻⁶
35	(3.40±1.52)·10 ⁵	(1.79±0.01)·10 ⁻⁶	0.999	8.42·10 ⁻⁵	(1.75±1.53)·10 ⁻⁵	3.61±0.90	0.799	1.53·10 ⁻⁵

També en aquest cas, la isoterma de Langmuir prediu de forma millor els resultats experimentals obtinguts a diferents forces iòniques. Si considerem que la reacció és totalment reversible, la variació de la constant de la isoterma de Langmuir amb l'invers de la temperatura es pot utilitzar per obtenir l'entalpia i l'entropia associades a la reacció d'adsorció mitjançant l'equació de van't Hoff:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad 4.2$$

on ΔH i ΔS són l'entalpia i l'entropia de reacció, respectivament, i K les constants d'adsorció segons la isoterma de Langmuir [58]. Representant el $\ln(K)$ en funció de $1/T$ s'obté una recta a partir de la qual es poden deduir els valors de ΔH i ΔS (Figura 4-16).

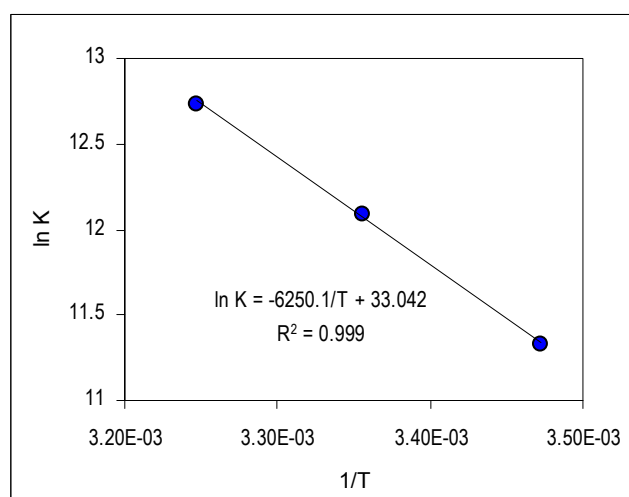


Figura 4-16. Representació de $\ln(K)$ de Langmuir respecte $1/T$ i regressió lineal per al càlcul de ΔH i ΔS de la reacció d'adsorció

Com es pot observar, els resultats obtinguts s'ajusten perfectament a l'equació de van't Hoff. A partir dels resultats de la regressió lineal del $\ln(K)$ en funció de $1/T$ s'han obtingut valors de $\Delta H = 51.9$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $\Delta S = 274$ $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$. Aquests valors, tot i que lleugerament elevats, són de l'ordre de magnitud dels obtinguts en altres estudis d'adsorció de cations en goetita [58,60]. Tot i això, en el cas del sistema Sb(V) amb goetita no hi ha dades prèvies per realitzar comparacions. A més, s'hauria d'ampliar el rang de condicions experimentals estudiades per verificar la tendència observada.

4.6.2.3. Sorption edges. Efecte del pH sobre la sorció

De forma anàloga a l'estudi de la interacció de Se(IV) i Se(VI) amb òxids de Fe naturals, es van realitzar experiments per estudiar l'efecte del pH sobre la sorció de Sb(V) en goetita sintètica. Els experiments es van realitzar amb una concentració inicial fixe de Sb(V) de 10^{-5} $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 0.01 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaClO_4 i el pH inicial es va ajustar mitjançant l'addició de HClO_4 i NaOH . El sòlid es va

posar en contacte amb la dissolució en una cambra de guants sota atmosfera de N_2 i la posterior filtració i mesura del pH també va tenir lloc sota atmosfera de N_2 . Totes les dissolucions es van preparar amb aigua lliure de CO_2 preparada a partir d'aigua MilliQ portada a ebullició durant 15 minuts. D'aquesta manera es van obtenir els resultats representats a la Figura 4-17.

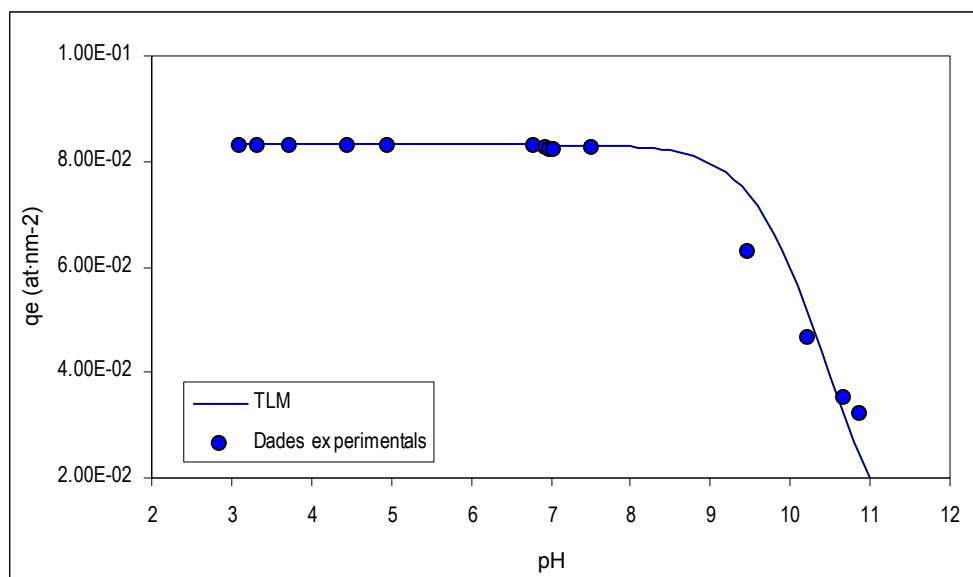


Figura 4-17. Variació del grau de sorció de Sb(V) en goetita amb el pH. ($C_0=8.9 \cdot 10^{-6}$, $I=0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $NaClO_4$ i $T=25^\circ\text{C}$). Les línies representen les prediccions del model de triple capa (TLM) ajustat a les dades experimentals.

Com es pot observar, el màxim d'adsorció s'assoleix a pH inferiors a 8. Per sobre d'aquest pH la capacitat de sorció comença a disminuir ja que la superfície del mineral comença a carregar-se negativament. En general, el punt de càrrega zero de la goetita sintètica varia entre 7 i 9, per tant a pH àcids, la superfície està carregada positivament i l'afinitat per l'anió Sb(V) es veu afavorida. A pH bàsics la superfície del mineral es comença a carregar negativament i l'adsorció d'anions es veu desafavorida [61]. Aquest increment de la capacitat de sorció de fases minerals a pH àcids tendència es observada en la majoria de treballs presents a la literatura tan de sòls [25,57,62] com en òxids de Fe [25,27].

Les dades obtingudes s'han ajustat utilitzant complexos superficials mitjançant el model electrostàtic de la triple capa (TLM) de forma anàloga als apartats anteriors. Les constants de complexació de l'electrolit de fons i la capacítancia externa s'han obtingut del treball de d'Sverjensky [54] (Taula 4-10), el nombre total de sites de sorció disponible s'ha calculat a partir del promig de la capacitat màxima de sorció (Γ_{max}) de les isoterms a diferents forces iòniques i diferents temperatures ($2.039 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$) i tenint en compte que el complex superficial proposat és bidentat, és a dir, ocupa dos sites superficials. La capacítancia interna es va fixar a $0.17 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ i l'externa a $0.2 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ també seguint el criteri d'Sverjensky.

Taula 4-10. Reaccions i constants de protonació, desprotonació i complexació de l'electrolit de fons utilitzades per a l'ajust de les constants de complexació superficial de Sb(V) en goetita mitjançant el model de triple capa modificat. Les constants s'han calculat segons Sverjensky i Fukushi [54] i referides a l'estat estàndard hipotètic 1.0 mol·dm⁻³

Reacció	log <i>K</i>
$>Fe-OH + H^+ \leftrightarrow >Fe-OH_2^+$	8.29
$>Fe-OH \leftrightarrow >Fe-O^- + H^+$	-10.57
$>Fe-OH + H^+ + Cl^- \leftrightarrow >Fe-OH_2^+ - Cl^-$	9.02
$>Fe-OH + Na^+ \leftrightarrow >Fe-O-Na^+ + H^+$	-8.37

Seguint el treball de Leuz i col. [27], s'ha utilitzat un complex bidentat d'esfera interna per intentar descriure les dades experimentals. La Taula 4-11 i la Figura 4-17 mostren els resultats de l'ajust mitjançant el codi FITEQL i les prediccions del model de triple capa en les condicions experimentals.

Taula 4-11. Reacció superficial proposada i resultats de l'ajust de la seva constant d'equilibri per a l'adsorció de Sb(V) en goetita

Reaccions de complexació	log <i>K</i>	Densitat <i>sites</i> (sites·nm ⁻²)	WSOS/DF
$2>FeOH + Sb(OH)_6^- \rightleftharpoons (FeO)_2Sb(OH)_i^- + 2H_2O$	4.82±0.14	2.41	0.19

Com es pot observar, el model utilitzat descriu perfectament les dades experimentals obtingudes. A diferència de l'estudi de Leuz i col. [27], tot i que no s'ha variat la força iònica del sistema, no ha sigut necessària la introducció dels parells iònics per a l'obtenció d'un bon ajust. Segurament, tal i com prediuen Stumm i Morgan [37], la constants de formació de l'espècie KSb(OH)₆⁰ és suficientment petita per no influir en el sistema experimental estudiat. La constant d'adsorció obtinguda en el present estudi s'aproxima a la obtinguda per Leuz i col. en condicions molt similars (log *K* = 5.21). Com s'ha comentat anteriorment, Leuz i col. atribueixen les diferències en el grau de sorció entre els experiments a diferent força iònica a la formació del parell iònic KSb(OH)₆⁰ (log *K* = 2). Per tant, tot i que s'hauria de verificar l'aplicabilitat del model a diferents forces iòniques, l'efecte del parell iònic NaSb(OH)₆⁰ sembla no tenir efecte sobre la complexació de Sb(V) en goetita.

La formació d'aquest complex superficial bidentat seria consistent amb el complex bidentat *edge-sharing* o *corner-sharing* proposat per Scheinost i col. [63] a partir d'experiments XAS com a principal espècie adsorbida en goetita.

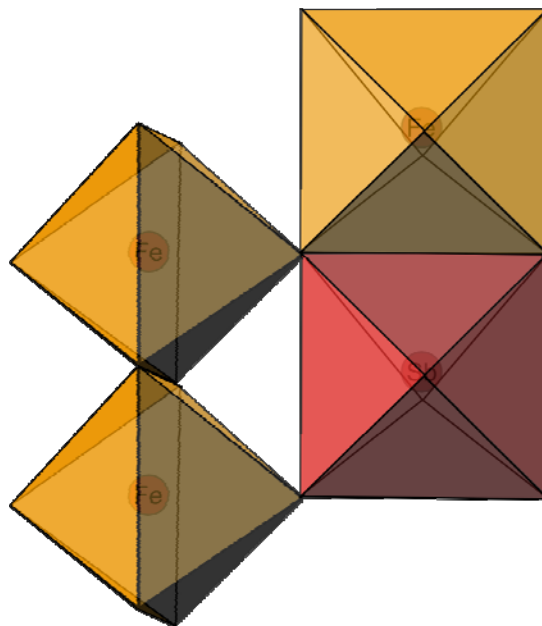


Figura 4-18. Esquema de l'estructura mol·lecular dels compostos superficials bidentats propoats per Scheinost i col. [63]

4.7 Conclusions

En el present capítol s'ha estudiat les capacitats de dos oxi-hidròxids de Fe per a la retenció de Sb i Se, dos contaminants de presència creixent en el medi natural, mitjançant experiments batch.

En un primer apartat s'ha estudiat la interacció de Se(IV) i Se(VI) amb goetita i hematita naturals obtingudes del jaciment de Cerro del Hierro. Els experiments batch han posat de manifest que el temps necessari per arribar a l'equilibri dels sistemes estudiats és inferior a 50 hores, temps similar a l'observat en anteriors estudis per a l'adsorció en minerals sintetitzats al laboratori. Els resultats poden ser descrits satisfactòriament mitjançant el model de pseudo-segon ordre.

Variant la concentració total de Se, s'ha observat que la capacitat sorptiva específica de la goetita estudiada és un ordre de magnitud inferior que la de la hematita. En condicions similars, ambdós minerals retenen gairebé el doble de mol·lècules de Se(IV) que de Se(VI), apuntant a la formació de complexos bidentats en l'últim cas.

Tan la isoterma de Freundlich, com la de Langmuir s'ajusten correctament a les dades experimentals obtingudes. Tot i això, la isoterma de Langmuir prediu correctament la saturació del sòlid, esdevenint un model més robust que la isoterma de Freundlich.

La retenció d'ambdues espècies es veu afavorida a pH àcids, de la mateixa manera que s'havia observat en la utilització de minerals sintètics. Utilitzant el model simplificat de la triple capa (TLM) per a descriure les dades experimentals, s'observa que l'adsorció de Se(IV) es pot descriure a partir dels

complexes monodentats d'esfera interna proposats a la bibliografia (FeOSeO_2^- i FeOHSeO_2). Els valors obtinguts per a les constants de complexació superficial són similars que els descrits a la bibliografia per a minerals sintètics.

En el cas del Se(VI), l'adsorció es descriu correctament mitjançant un complex desprotonat d'esfera interna (FeOSeO_3^-) i un complex bidentat binuclear d'esfera externa ($[\text{FeOH}_2]_2^+ \text{SeO}_4^{2-}$), les mateixes espècies utilitzades prèviament per a la descripció de l'adsorció en minerals sintètics

En una segona part, s'ha investigat la interacció de Sb(V) amb goetita sintetitzada de forma artificial al laboratori. Els resultats mostren que l'equilibri del sistema s'assoleix en un temps aproximat de 7 dies, similar a l'observat en el capítol anterior. El model de pseudo-segon ordre també ha descrit satisfactòriament els resultats obtinguts.

S'ha observat una lleugera relació entre la velocitat de reacció i la temperatura. Els valors de la constant del model cinètic augmenten amb la temperatura. Tot i això, la relació entre la constant cinètica i la temperatura no s'ajusta a l'equació d'Arrhenius.

Els resultats de les isoterms de sorció, s'han descrit correctament mitjançant la isoterma de Langmuir. No s'ha observat una dependència clara entre el grau de sorció i la força iònica de fons, indicant, en coherència amb estudis previs, la formació de complexos d'esfera interna.

Si que s'observa una disminució de la quantitat d'antimoni retengut i la temperatura del sistema. L'equació de van't Hoff descriu perfectament aquesta relació mitjançant valors de $\Delta H = 51.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $\Delta S = 274 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, indicant que la reacció d'adsorció és endotèrmica.

Finalment, la variació de la quantitat d'antimoni present a la dissolució en funció del pH es pot descriure mitjançant el model TLM i el complex superficial proposat per Leuz i col. $(\text{FeO})_2\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ [27]. Els resultats obtinguts concorden amb dades espectroscòpiques provinents d'estudis previs.

4.8 Referències

1. Weng, L., E.J.M. Temminghoff, and W.H.v. Riemsdijk. *Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil*. Environmental Science and Technology, 2001. **35**: p. 4436-4443.
2. Fest, E.P.M.J., E.J.M. Temminghoff, J. Griffioen, and W.H. Van Riemsdijk. *Proton buffering and metal leaching in sandy soils*. Environmental Science and Technology, 2005. **39**(20): p. 7901-7908.

3. Cancès, B., M. Ponthieu, M. Castrec-Rouellei, E. Aubry, and M. Benedetti. *Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results*. Geoderma, 2003. **113**: p. 341-355.
4. Goldberg, S. *Use of surface complexation models in soil chemical systems*. Advances in Agronomy, 1992. **47**: p. 233-329.
5. Davis, J.A., J.A. Coston, D.B. Kent, and C.C. Fuller. *Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages*. Environ. Sci. Technol., 1998. **32**(19): p. 2820-2828.
6. Schwertmann, U. and R.M. Cornell. *Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization*. 1991, Weinheim: VCH
7. Barthelmy, D. *Mineralogy Database*. 2005.
8. Rovira, M., J. Gimenez, M. Martinez, X. Martinez-Llado, J. de Pablo, V. Marti, and L. Duro. *Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite*. Journal of Hazardous Materials. **In Press, Corrected Proof**.
9. Fukushi, K. and D.A. Sverjensky. *A surface complexation model for sulfate and selenate on iron oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007. **71**(1): p. 1-24.
10. Garman, S.M., M.J. Eick, and M. Beck. *Desorption kinetics of lead from goethite: Effect of residence time and mixing*. Soil Science, 2007. **172**(3): p. 177-188.
11. Duc, M., G. Lefevre, and M. Fedoroff. *Sorption of selenite ions on hematite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **298**(2): p. 556-563.
12. Adriano, D.C. *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*. 2001, New York: Springer.
13. Reimann, C. and P.d. Caritat. *Chemical elements in the environment. Factsheets for the geochemist and environmental scientist*. 1998, Berlin: Springer-Verlag.
14. Puigdoménech, I. *MEDUSA: Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms*. 2004 [cited Gener 2006]; Available from: <http://www.kemi.kth.se/medusa>.
15. Wijnja, H. and C.P. Schulthess. *Vibrational spectroscopy study of selenate and sulfate adsorption mechanisms on Fe and Al (Hydr)oxide surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 2000. **229**(1): p. 286-297.
16. Hayes, K.F., C. Papelis, and J.O. Leckie. *Modeling Ionic-Strength Effects on Anion Adsorption at Hydrous Oxide Solution Interfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 1988. **125**(2): p. 717-726.
17. Martinez, M., J. Gimenez, J. de Pablo, M. Rovira, and L. Duro. *Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto magnetite*. Applied Surface Science, 2006. **252**(10): p. 3767-3773.
18. Hayes, K.F., A.L. Roe, G.E. Brown, K.O. Hodgson, J.O. Leckie, and G.A. Parks. *In situ X-Ray Absorption Study of Surface Complexes - Selenium Oxyanions on Alpha-Feooh*. Science, 1987. **238**(4828): p. 783-786.

19. Catalano, J.G., Z. Zhang, P. Fenter, and M.J. Bedzyk. *Inner-sphere adsorption geometry of Se(IV) at the hematite(100)-water interface*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **297**(2): p. 665-671.
20. Manceau, A. and L. Charlet. *The Mechanism of Selenate Adsorption on Goethite and Hydrated Ferric-Oxide*. Journal of Colloid and Interface Science, 1994. **168**(1): p. 87-93.
21. Zhang, P.C. and D.L. Sparks. *Kinetics of Selenate and Selenite Adsorption Desorption at the Goethite Water Interface*. Environmental Science & Technology, 1990. **24**(12): p. 1848-1856.
22. Su, C.M. and D.L. Suarez. *Selenate and selenite sorption on iron oxides: An infrared and electrophoretic study*. Soil Science Society of America Journal, 2000. **64**(1): p. 101-111.
23. Davis, J.A. and D.B. Kent. *Surface complexation modelling in aqueous geochemistry*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1990(23): p. 177-260.
24. Thanabalasingam, P. and W.F. Pickering. *Specific Sorption of Antimony(III) by the Hydrated Oxides of Mn, Fe, and Al*. Water Air and Soil Pollution, 1990. **49**(1-2): p. 175-185.
25. Tighe, M., P. Lockwood, and S. Wilson. *Adsorption of antimony(V) by floodplain soils, amorphous iron(III) hydroxide and humic acid*. Journal of Environmental Monitoring, 2005. **7**(12): p. 1177-1185.
26. Watkins, R., D. Weiss, W. Dubbin, K. Peel, B. Coles, and T. Arnold. *Investigations into the kinetics and thermodynamics of Sb(III) adsorption on goethite (α -FeOOH)*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **303**(2): p. 639-646.
27. Leuz, A.K., H. Monch, and C.A. Johnson. *Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(23): p. 7277-7282.
28. Pennell, K.D., *Specific Surface Area, a Methods of Soil Analysis: Part 4 Physical Methods*, G.S. Campbell, et al., Editors. 2002, Soil Science Society of America, Inc.: Wisconsin.
29. Parkhurst, D.L. and C.A.J. Appelo. *PHREEQC. A hydrogeochemical transport model*. 2007.
30. Herbelin, A.L. and J.C. Westall. *FITEQL 4.0*. 1999, Department of Chemistry, Oregon State University
31. Duc, M., G. Lefevre, M. Fedoroff, J. Jeanjean, J.C. Rouchaud, F. Monteil-Rivera, J. Dumonceau, and S. Milonjic. *Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions*. Journal of Environmental Radioactivity, 2003. **70**(1-2): p. 61-72.
32. Parida, K.M., B. Gorai, N.N. Das, and S.B. Rao. *Studies on Ferric Oxide Hydroxides: III. Adsorption of Selenite ($\text{SeO}_2\text{-3}$) on Different Forms of Iron Oxyhydroxides*. Journal of Colloid and Interface Science, 1997. **185**(2): p. 355-362.
33. Peak, D. and D.L. Sparks. *Mechanisms of Selenate Adsorption on Iron Oxides and Hydroxides*. Environmental Science and Technology, 2002. **36**(7): p. 1460-1466.
34. Gimenez, J., M. Martinez, J. de Pablo, M. Rovira, and L. Duro. *Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **141**(3): p. 575-580.
35. Sparks, D.L. *Environmental Soil Chemistry*. 2003: Academic Press, San Diego.
36. Sposito, G. *The Surface Chemistry of Soils*. 1984: Oxford University Press, Oxford, U.K.

37. Stumm, W. and J.J. Morgan. *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 1996, New York: John Wiley & Sons.
38. Turner, D.R. *Mechanistic approaches to radionuclide sorption modeling*. 1993, Nuclear Regulatory Commission Contract NRC-02-88-005.
39. Amarasinghe, B. and R.A. Williams. *Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater*. Chemical Engineering Journal, 2007. **132**(1-3): p. 299-309.
40. Hohl, H. and W. Stumm. *Interaction of Pb²⁺ with hydrous-Al₂O₃*. Journal of Colloid and Interface Science, 1976. **55**: p. 281--288.
41. Blais, J.M., D.W. Schindler, D.C.G. Muir, L.E. Kimpe, D.B. Donald, and B. Rosenberg. *Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada*. Nature, 1998. **395**(6702): p. 585-588.
42. Barrow, N.J., J.W. Bowden, A.M. Posner, and J.P. Quirk. *An objective method for fitting models of ion adsorption on variable charge surfaces*. Australian Journal of Soil Research, 1980. **18**: p. 37--47.
43. Barrow, N.J., J.W. Bowden, A.M. Posner, and J.P. Quirk. *Describing the adsorption of copper, zinc and lead on a variable charge mineral surface*. Australian Journal of Soil Research, 1981. **19**: p. 309--321.
44. Bowden, J.W., S. Nagarajah, N.J. Barrow, A.M. Posner, and J.P. Quirk. *Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surface*. Australian Journal of Soil Research, 1980. **18**: p. 49--60.
45. Bowden, J.W., A.M. Posner, and J.P. Quirk. *Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical charge development and titration curves*. Australian Journal of Soil Research, 1977. **15**: p. 121--136.
46. Dzombak, D. and F. Morel. *Surface complexation modeling*. 1990: John Wiley and Sons.
47. Bolt, G.H. and W.H.v. Riemsdijk, *Soil chemistry. Part B. Physico-Chemical Methods*, G.H. Bolt, Editor. 1982, Elsevier, Amsterdam. p. 459--503.
48. Schröder, T.J., T. Hiemstra, J.P.M. Vink, and S.E.A.T.M.V.d. Zee. *Modeling of the solid-solution partitioning of heavy metals and arsenic in embanked flood plain soils of the rivers rhine and meuse*. Environmental Science and Technology, 2005. **39**: p. 7176-7184.
49. Rietra, R.P.J.J., T. Hiemstra, and W.H. van Riemsdijk. *Comparison of Selenate and Sulfate Adsorption on Goethite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **240**(2): p. 384-390.
50. Riemsdijk, W.H.v., G.H. Bolt, L.K. Koopal, and J. Blaakmeer. *Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces: Adsorption models*. Journal of Colloid and Interfaces Science, 1986. **109**: p. 219--228.
51. Riemsdijk, W.H.v., J.C. deWit, L.K. Koopal, and G.H. Bolt. *Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: Adsorption models*. Journal of Colloid and Interface Science, 1987. **116**: p. 511--522.
52. Hayes, K.F. and J.O. Leckie. *Mechanism of lead ion adsorption at the goethite-water interface*. in ACS Symposium Series. 1986.
53. Nuclear Energy Agency (NEA). *Chemical Thermodynamics of Selenium 2005*: Elsevier.

54. Sverjensky, D.A. *Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M+L-) electrolytes*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005. **69**(2): p. 225-257.
55. Sahai, N. and D.A. Sverjensky. *Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997. **61**(14): p. 2801-2826.
56. Sparks, D.L. *Kinetics of soil chemical processes*. 1988, San Diego: Academic Press.
57. Johnson, C.A., H. Moench, P. Wersin, P. Kugler, and C. Wenger. *Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges*. *Journal of Environmental Quality*, 2005. **34**(1): p. 248-254.
58. Rodda, D.P., B.B. Johnson, and J.D. Wells. *Modeling the Effect of Temperature on Adsorption of Lead(II) and Zinc(II) onto Goethite at Constant pH*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996. **184**(2): p. 365-377.
59. Trivedi, P., J.A. Dyer, D.L. Sparks, and K. Pandya. *Mechanistic and thermodynamic interpretations of zinc sorption onto ferrihydrite*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004. **270**(1): p. 77-85.
60. Machesky, M.L., B.L. Bischoff, and M.A. Anderson. *Calorimetric investigation of anion adsorption onto goethite*. *Environmental Science and Technology*, 1989. **23**(5): p. 580-7.
61. Kosmulski, M. *Chemical Properties of Material Surfaces*. 2001, New York: Marcel Dekker.
62. Nakamaru, Y., K. Tagami, and S. Uchida. *Antimony mobility in Japanese agricultural soils and the factors affecting antimony sorption behavior*. *Environmental Pollution*, 2006. **141**(2): p. 321-326.
63. Scheinost, A.C., A. Rossberg, D. Vantelon, I. Xifra, R. Kretzschmar, A.-K. Leuz, H. Funke, and C.A. Johnson. *Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006. **70**(13): p. 3299-3312.

5 Indicadors de risc per a la salut humana associat a la presència d'elements traça en el sòl. Implicacions dels models de transport en el càlcul del risc.

5.1 Introducció

Actualment, la correcta gestió del sòl, representa una tasca amb clares conseqüències sobre les tres dimensions de la sostenibilitat: l'ambiental, la social i l'econòmica. Des del punt de vista ambiental, els sòls contaminats representen un risc potencial per a la salut humana i els ecosistemes i, tot i que sovint es considera confinat, és una font potencial de contaminants cap a d'altres compartiments ambientals més sensibles i difícils de recuperar com poden ser les aigües subterrànies. Des del punt de vista econòmic i social, els costos associats a la prevenció, control i, sobretot, recuperació poden arribar a ser molt importants si la gestió del sòl no es realitza de forma correcta. A part, la naturalesa majoritàriament privada dels sòls, en dificulta enormement l'aplicació de normatives i regulacions.

La definició de criteris de qualitat (CQS) és una eina fonamental per a la correcta gestió del sòl. Genèricament, els CQS són valors líndiar utilitzats per determinar si la concentració d'una determinada substància o grup de substàncies en el sòl pot suposar un risc per a la salut humana o els ecosistemes i, en conseqüència, es necessiten dur a terme accions correctores.

El desenvolupament d'aquests CQS implica, necessàriament, una etapa d'identificació i quantificació del risc potencial associat a la presència de contaminants en el sòl. Les metodologies d'anàlisi del risc combinen informació sobre els nivells d'exposició i els efectes esperats per establir la probabilitat d'aparició d'efectes adversos o bé, en el cas invers, per calcular el nivell màxim d'un o varis contaminants en el sòl lligats a un nivell de risc preestablert [1-3].

La menció específica del sòl com a àmbit prioritari d'actuació en el camp de naturalesa i biodiversitat en el 6è Pla d'Accions Ambientals de la Unió Europea [4], ha afavorit el desenvolupament i actualització, per part de la majoria d'Estats Membres, de les estratègies per a l'evaluació i control dels sòls contaminats. En aquest sentit, l'Estat Espanyol va adoptar una regulació específica per a l'anàlisi i gestió dels sòls contaminats, el Reial Decret 9/2005 [5]. Aquest, tot i que centrat en contaminants orgànics, ofereix un marc regulatori, basat en l'anàlisi del risc, per a l'establiment de CQS en el cas d'elements traça i substàncies presents en el medi de forma natural, a partir dels anomenats nivells genèrics de referència (NGR) per a cada Comunitat Autònoma.

En aquest marc autonòmic, diverses comunitats de l'estat espanyol ja disposen de CQS propis per a la correcta gestió del sòl [1,6,7]. A Catalunya, prèviament a l'aparició del Reial Decret 9/2005,

l'Agència de Residus del Departament de Medi Ambient de la Generalitat va realitzar un estudi que tenia com a objectiu l'elaboració dels criteris provisionals de qualitat dels sòls (CPQS) [8]. Tot i que d'aquests valors no se'n va desprendre cap marc legal a Catalunya, han esdevingut durant anys l'únic marc de referència tècnic per a la gestió de la contaminació del sòl.

Aquests CPQS es van derivar utilitzant metodologies d'anàlisi de risc i a partir dels valors de fons i referència per a elements traça en sòls de Catalunya desenvolupats per Cortés [9] que, tal i com s'esmenta en el segon capítol, es van determinar a partir d'un mostreig de sòls representatiu de les zones industrialitzades de Catalunya..

Pel que fa referència als usos del sòl, l'estudi contempla dos escenaris: ús industrial i ús no industrial. Referint-se a aquest últim escenari, el document recomana identificar l'ús concret i caracteritzar el risc en cada situació mitjançant estudis específics. En l'estudi també es van tenir en compte aspectes relacionats amb la protecció dels aqüífers comparant els estàndards d'altres països amb valors obtinguts en utilitzar programes de modelització del transport de contaminants. Aquests últims correlacionaven la concentració del contaminant en el sòl amb la de les aigües subterrànies, tot i utilitzant les nombroses dades de les condicions meteorològiques, geològiques i hidrogeològiques d'un cas escollit com a representatiu de tota Catalunya.

Aquest últim aspecte, posa de manifest la necessitat d'una correcta predicció de la mobilitat de contaminants entre els diferents compartiments ambientals. Els factors de transferència entre diferents fases, són un dels paràmetres amb més influència i més incertesa en els models d'anàlisi de risc durant el càlcul dels CQS. Entre aquests, la quantificació de la transferència sòl-aigua, és de gran importància per a la caracterització del risc per a la salut humana associat a la presència d'elements traça en aigua destinada al consum, ja que: a) aquests solen tenir toxicitats elevades, b) són presents en el sòl a concentracions elevades, c) l'aigua és un compartiment ambiental molt sensible i d) conforma la via d'exposició a contaminants més important.

La mobilitat d'un contaminant en el sòl correspon a la capacitat del contaminant de ser transportat en la fase aquosa mitjançant processos advection i difusius. Per tant, la descripció de la mobilitat d'un contaminant en el medi sòl-aigua pot ser descrit mitjançant dos passos, els processos de sorció-desorció i els processos de transport [10].

Tal i com s'ha esmentat en els anteriors capítols, la literatura científica presenta dues vies d'aproximació per a la predicció de la mobilitat de contaminants en el sòl: la composició generalitzada (CG) i l'additivitat de components (CA). La primera ha estat àmpliament utilitzada en les metodologies d'anàlisi de risc [11, 12] per a la predicció de la mobilitat de contaminants en el sòl i relaciona, sense definir cap mecanisme químic específic, la concentració a la fase aquosa i la concentració a la corresponent fase sòlida en equilibri. La seva aplicació en el càlcul del risc associat a la presència de contaminants, consisteix en la utilització dels anomenats coeficients de partició o distribució (K_d), que

es defineixen com la relació a l'equilibri entre la quantitat d'element traça adsorbit a la fase sòlida (expressat en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) i la concentració dissolta a la fase líquida (en $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Al dependre de l'entorn geoquímic, i degut a l'enorme variabilitat d'aquest últim, els valors de K_d presents a la literatura mostren una gran dispersió de valors en rangs que poden englobar varis ordres de magnitud. D'altra banda, tot i que les mesures experimentals d'aquests valors són més precises i altament recomenades en estudis d'emplaçaments específics, sovint s'utilitzen valors bibliogràfics en etapes preliminars per estalviar temps i diners. Aquesta aproximació acostuma a ser conservativa i, els valors escollits, solen ser els més baixos (alta mobilitat) descrits en la literatura. Aquesta aproximació sol derivar en preses de decisions sobredimensionades que impliquen grans alteracions del medi i costos elevats. Però també pot portar a una incorrecta predicció de la acumulació del contaminant en el medi que, al seu temps, pot implicar conseqüències negatives.

La utilització de valors específics, derivats d'estudis experimentals, del coeficient de partició per a sistemes concrets, tot i que preferible a l'aplicació de valors bibliogràfics, també pot portar a conclusions errònies quan les condicions reals varien respecte les experimentals ja que, tal i com s'esmenta prèviament, els models empírics com el del coeficient de distribució no es basen en un mecanisme químic concret i no són extrapolables.

5.2 Objectius

En el present capítol, es pretén aplicar la metodologia d'anàlisi de risc per al càlcul de la concentració màxima admissible en el sòl protectora per a la salut humana de 18 elements traça (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr(III), Cr(VI), Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sb, Sn, Tl, V i Zn) considerant dos escenaris conceptuals. No es pretén desenvolupar criteris de qualitat del sòl ja que el desenvolupament d'aquests implica una sèrie de refinaments posteriors que queden fora de l'abast d'aquest estudi.

En una segona part, es compara la validesa del model del coeficient de partició i d'un model de complexació superficial per a la predicció de la mobilitat i transferència de contaminants en sistemes sòl-aigua i les seves implicacions en les metodologies d'anàlisi de risc. Mitjançant un escenari de transport teòric, s'estudia la resposta d'ambdós models davant canvis en la composició de la solució inicial.

5.3 Càlcul de les concentracions màximes admissibles en el sòl.

5.3.1 Materials i Mètodes

5.3.1.1. Metodologia genèrica d'anàlisi del risc

Essencialment, els procediments per a l'avaluació del risc per a la salut humana d'una substància consisteixen en comparar els nivells d'exposició als quals està exposada la població amb els nivells que no impliquen efectes toxicològics.

Aquest procés sol dividir-se en diverses etapes que impliquen [13]:

- 1) Anàlisi dels efectes. Identificació del perill, és a dir, els efectes adversos sobre la salut humana que pot implicar una substància i l'estimació de la relació entre la dosi, o nivell d'exposició a una substància, i la incidència i severitat de l'efecte.
- 2) Anàlisi de l'exposició. Estimació de les concentracions/dosis a les quals les poblacions d'estudi o compartiments ambientals poden estar exposades
- 3) Caracterització del risc. Estimació de la incidència i severitat dels efectes adversos que poden ocórrer sobre les poblacions d'estudi o els compartiments ambientals degut a l'exposició a una substància.

Aplicada a l'anàlisi del risc per a la salut humana dels elements traça en sòls, la primera etapa consisteix en identificar, a partir de la literatura disponible, els efectes negatius de cada element sobre la salut humana. Aquests efectes es divideixen en sistèmics, és a dir efectes adversos sobre el funcionament normal de l'organisme, o cancerígens. El càlcul del risc associat a aquests dos tipus d'efectes és sensiblement diferent. En el cas dels efectes sistèmics, la toxicitat inherent a les substàncies químiques no cancerígenes es basa en el concepte de llindar. La relació dosi-resposta associada a aquest tipus de substàncies es caracteritza per un llindar per sota del qual no s'observen efectes adversos. En el cas de les substàncies cancerígenes, s'assumeix que l'exposició a una sola mol·lècula d'una substància genotòxica pot donar peu a un procés cancerígen. La probabilitat de desenvolupar càncer esdevé directament proporcional a la dosi o concentració d'exposició. Aquest tipus d'efectes no presenten un valor llindar i, per tant, la corba dosi-resposta és asimptòtica a la incidència 0. Al no existir valors llindar, no es presenten nivells de risc zero i es treballa amb nivells acceptables.

A la segona etapa, es defineix un model conceptual que inclou la definició de la població i les vies d'exposició. A partir de les propietats de les substàncies i del medi es defineixen uns models de transferència de contaminants que permeten quantificar el pas dels elements presents al sòl al receptor a partir de les diferents vies d'exposició.

Finalment, es caracteritza el risc associat a les concentracions definides en l'etapa anterior comparant els valors de dosi obtinguts amb els valors d'efectes sobre la salut humana dels valors de concentració publicats a la literatura.

En el cas de la derivació de CQS, el procés s'inverteix i es considera un risc admissible a partir del qual es deriven les concentracions en el sòl màximes per a cada via d'exposició. Finalment, aquestes concentracions màximes per a cada via s'interpolen per obtenir el valor màxim admissible en el sòl.

5.3.1.2. Anàlisi dels efectes

L'anàlisi de toxicitat descriu de forma qualitativa i quantitativa els efectes i mecanismes segons els quals els compostos i elements químics poden danyar el cos humà. Aquesta etapa consisteix, bàsicament, en la recerca de paràmetres de toxicitat apropiats pels elements considerats. Els paràmetres de toxicitat es deriven d'estudis epidemiològics, estudis ocupacionals, exposicions accidentals i estudis amb animals, i són valors reconeguts internacionalment per la comunitat científica. Existeixen diverses bases de dades de valors toxicològics per aplicar a estudis d'anàlisi de risc. En el present treball s'han utilitzat les següents bases de dades per ordre jeràrquic:

- Integrated Risk Information System (IRIS) [14].
- Health Effects Assessment Summary Tables (HEAST) [15].
- Organització Mundial de la Salut (OMS) [3].

Cal distingir dos tipus de metodologies per avaluar la toxicitat dels elements en funció del tipus d'efectes sobre la salut humana a considerar. Els efectes perjudicials, excloent el càncer, sobre la salut humana com a conseqüència d'una exposició crònica o sub-crònica s'anomenen sistèmics. La quantificació de la toxicitat pels efectes no cancerígens es basa en el concepte d'un llindar de dosi per sota del qual no s'han observat efectes sobre la salut humana. El mecanisme es pot entendre en una base mol·lecular com a milions de receptors biomol·leculars disponibles per a una funció orgànica determinada i l'enllaç d'una substància tòxica a un determinat nombre d'aquests receptors sense produir efectes mesurables. Així doncs, es defineixen dosis de referència per cada via d'exposició per sota de les quals no hi ha evidències d'efectes adversos sobre la salut humana. D'aquesta manera es defineix el quocient de risc objectiu (*THQ*) com el quocient entre la dosi rebuda i la dosi de referència. En el present capítol, s'ha calculat les concentracions màximes en el sòl que deriven en valors de *THQ* iguals o inferiors a 1.

L'avaluació dels efectes carcinogènics es duu a terme mitjançant estudis amb animals. El fonament per lligar dades derivades d'aquests estudis amb els efectes sobre els humans és la suposició que una mol·lècula pot iniciar el càncer, és a dir, no hi ha valor llindar per sota del qual la probabilitat de que es desenvolupi càncer sigui zero. En aquest cas s'utilitzen els anomenats factors de potència carcinogènica (*CPF*) que són la pendent de les corbes dosis-resposta a exposicions baixes. Aquestes

corbes relacionen la dosi de la substància a considerar amb la probabilitat lligada a l'aparició de tumors. Així, es calcula la dosi a partir de la taxa de soberrisc acceptable de tumors. En el cas d'aquest estudi s'ha considerat una taxa de soberrisc (TR) de 10^{-5} respecte la incidència espontània habitual. És a dir, per al càlcul del valor màxim admissible en el sòl, s'ha considerat la dosi que provoca un excés de incidència de càncer del 0.001% respecte a la incidència en individus no exposats al contaminant [16].

Per cada element traça i via d'exposició considerada s'ha escollit una dosi de referència i un factor de potència cancerígena. Per a períodes d'exposició inferiors a 7 anys (exposició d'infants) s'han utilitzat valors subcrònics. En el cas de la via inhalatòria, el risc carcinogènic es caracteritza mitjançant el factor d'unitat de risc en l'aire (URF) que s'expressa en unitats inverses de concentració en aire en lloc d'unitats inverses de dosi.

La Taula 5-1 mostra els valors de referència crònics per via oral (RfD_o), inhalació (RfC) i contacte dèrmic (RfD_D), així com el valor de referència subcrònic per via oral ($SubRfD_o$). S'han exclòs diversos compostos específics de diferents elements traça degut a presentar toxicitats específiques i la poca probabilitat de trobar-los de forma natural. En el cas del Ni i el Hg, s'han agrupat les propietats toxicològiques dels metalls en forma elemental i de les sals inorgàniques per obtenir un valor únic representatiu de l'element. Tot i ser una pràctica acceptada, sempre es desitjable conèixer l'especiació de l'element per utilitzar el valor toxicològic adient. En el cas del Cr, degut a la gran diferència de toxicitat [17], s'han considerat de forma separada la toxicitat dels estats d'oxidació III i VI.

Taula 5-1. Valors de dosi de referència crònics i subcrònics per efectes sistèmics

	RfD_o (mg·kg ⁻¹ ·dia ⁻¹)	$SubRfD_o$ (mg·kg ⁻¹ ·dia ⁻¹)	RfC (mg·m ⁻³)	RfD_D (mg·kg ⁻¹ ·dia ⁻¹)
As	3.00E-04	3.00E-04	1.05E-03	1.23E-04
Ba	2.00E-01	7.00E-02	5.00E-04	1.40E-02
Be	2.00E-03	5.00E-03	2.00E-05	2.00E-05
Cd	1.00E-03	1.00E-03	3.50E-03	1.00E-05
Co	2.00E-02	2.00E-02	2.00E-05	1.60E-02
Cu	4.00E-02	4.00E-02	1.40E-01	1.20E-02
Cr(III)	1.50E+00	1.50E+00	5.25E+00	7.50E-03
Cr(VI)	3.00E-03	2.00E-02	1.00E-04	6.00E-05
Sn	6.00E-01	6.00E-01	2.10E+00	6.00E-02
Hg	3.00E-04	3.00E-04	3.00E-04	2.10E-05
Mo	5.00E-03	5.00E-03	1.75E-02	1.90E-03
Ni	2.00E-02	2.00E-02	7.00E-02	5.40E-03
Pb	3.50E-03	3.50E-03	1.23E-02	3.50E-03
Se	5.00E-03	5.00E-03	1.75E-02	2.20E-03
Sb	4.00E-04	2.00E-04	1.40E-03	8.00E-06
Tl	8.00E-05	9.00E-04	2.80E-04	1.60E-05
V	7.00E-03	7.00E-03	2.45E-02	7.00E-05
Zn	3.00E-01	3.00E-01	1.05E+00	6.00E-02

IRIS [14], HEAST [15], Interpolació de via oral, OMS [3]

Per al càlcul d'alguns valors, s'ha extrapolat la concentració de referència per inhalació a partir dels valors de via oral [18]. En el cas del Cd, s'ha escollit el valor d'ingestió via dieta per considerar-se més representatiu de la ingestió de sòl. Pel Tl s'han escollit els valors del sulfat aplicant criteris conservadors.

La Taula 5-2 mostra els factors de potència per via oral (SF_o) i dèrmica (SF_D). Pel què fa referència als URF només s'ha obtingut per interpolació el valor en el cas de l'As.

Taula 5-2. Valors de factors de potència i factor de risc en aire pels elements que presenten efectes carcinogènics [14].

	SF_o (mg ⁻¹ ·kg·dia)	URF (mg ⁻¹ ·m ³)	SF_D (mg ⁻¹ ·kg·dia)
As	1.50E+00	4.30E+00	3.66E+00
Be		2.40E+00	
Cd		1.80E+00	
Co		2.80E+00	
Cr(VI)		1.20E+01	
Ni		2.40E-01	

5.3.1.3. Anàlisi de l'exposició

En aquest apartat es defineixen els models conceptuals per avaluar el risc associat a la presència d'elements traça en el sòl. A cada model conceptual es defineix el receptor, la magnitud, freqüència, duració i rutes d'exposició. Per descriure el pas de l'element des de la font de contaminació fins al receptor s'ha d'avaluar el transport de l'element a través del medi i el contacte amb el receptor.

Els escenaris desenvolupats són dos. El primer, anomenat escenari residencial amb horta, considera l'exposició d'un receptor que entra en contacte amb l'element traça a través de la ingestió de sòl, el contacte dèrmic amb el sòl i la inhalació de partícules de sòl i contaminants volatilitzats en l'aire. El cas de l'adult també es considera la ingestió d'un 30% del total de vegetals conreats en el sòl.

El segon escenari defineix una explotació agrícola i ramadera que inclou dos receptors adults i considera la ingestió de carn i llet de ramat criat en contacte amb el sòl i la ingestió de vegetals conreats en el sòl. Representa els efectes indirectes sobre la salut humana derivats de la comercialització de productes procedents de l'explotació agrícola i ramadera en sòl amb presència d'elements traça. En cap cas es considera el contacte directe amb el sòl.

5.3.1.3.1. Ingestió directa de sòl

La ingestió directa de sòl només s'ha considerat en l'escenari residencial amb horta. S'ha considerat la dosi rebuda per un receptor que evoluciona des de l'edat infantil fins a l'edat adulta. Entre els paràmetres necessaris per als càlculs, se suposa un pes corporal de 15 kg per infants (BW_{inf}) i 70 kg per adults (BW_{adu}) [13], un temps mitja exposició per substàncies cancerígenes (AT) i període d'exposició (ED) de 70 anys corresponent a l'expectativa mitjana de vida, freqüència d'exposició (EF) de 350 dies·any⁻¹ i bioaccessibilitat del 100% per via oral i inhalació. En aquest últim cas, tot i que una part del total de l'element que entra a l'organisme és excretat i per tant no té efectes adversos, s'ha considerat el cas conservador de què el 100% de dosi rebuda té efectes sobre la salut. S'ha considerat que durant l'etapa infantil ($ED_{inf} = 6$ anys), el receptor ingereix una mitjana de 200 mg sòl·dia⁻¹ (IR_{inf}). L'adult ingereix entre els 7 i els 30 anys ($ED_{adu} = 24$ anys) 100 mg sòl·dia⁻¹ (IR_{adu}). La suma d'ambdues dosis dóna el valor de dosi d'ingestió de sòl poderada (IF), que s'aplica només en el cas cancerígen [19,20]:

$$IF = \frac{IR_{inf} \cdot ED_{inf}}{BW_{inf}} + \frac{IR_{adu} \cdot ED_{adu}}{BW_{adu}} \quad (5.1)$$

En el cas sistèmic s'ha utilitzat l'expressió individual per l'infant i l'adult i s'ha escollit el valor més restrictiu d'ambdós utilitzant els valors subcrònics i crònics, respectivament.

El model d'exposició adoptat per aquesta via coincideix amb el proposat pel Ministerio de Medio Ambiente per desenvolupar els nivells genèrics de referència [2]. En el cas dels efectes sistèmics la concentració mínima en el sòl per cada element (C_{os}) que provoca efectes adversos sobre l'organisme es calcula [19,20]:

$$C_{os} = \frac{THQ \cdot RfD_o \cdot BW}{EF \cdot IR} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \cdot 10^6 (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (5.2)$$

En el cas d'elements amb propietats carcinogèniques el càlcul de la concentració de l'element (C_{oc}) en el sòl que implica una taxa de sobrerisc 10^{-5} de desenvolupar càncer derivat de l'exposició durant tota la vida [19,20]:

$$C_{oc} = \frac{TR \cdot AT}{SF_o \cdot EF \cdot IR} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \cdot 10^6 (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (5.3)$$

5.3.1.3.2. Inhalació de partícules de sòl

En el càlcul del risc associat a la inhalació de partícules, que només es considera en l'escenari residencial amb horta, cal relacionar la concentració en el sòl amb la concentració a les partícules presents a l'aire que el receptor inhala mitjançant el factor d'emissió de partícules (PEF). En el càlcul d'aquest factor hi ha tres paràmetres importants a tenir en compte: la presència del sòl en forma de partícules, la fracció de partícules respirable i els factors d'enriquiment de concentració d'elements a la part fina del sòl (f_e).

Després d'una revisió exhaustiva de les metodologies establertes pel càlcul del PEF [21,22] s'ha optat per escollir valors representatius de la fracció de les partícules en suspensió inferior a $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) i factors d'enriquiment de 5. El càlcul del PEF s'ha realitzat seguint la metodologia recomanada per la USEPA [19]:

$$PEF = \frac{1}{f_e (f_{ext} \cdot PA_{ext} + f_{int} \cdot PA_{int})} \cdot 10^6 (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (5.4)$$

On f_{ext} i f_{int} són les fraccions de temps en ambient exterior i interior i PA_{ext} i PA_{int} són els valors de concentració de partícules a l'aire interior i exterior.

En ambients exteriors s'ha considerat un valor PA_{ext} de $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Aquest valor és superior a la major concentració mitjana anual mesurada a Catalunya de PM_{10} per la Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica de Catalunya (XVPCA) durant el període 2002-2005. En ambients interiors

s'ha adoptat un valor PA_{int} de $0.01 PM_{10} \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ que equival al 10% de la concentració en ambients exteriors similar al valor entre 12 i 15% proposat per Ferguson et al. [22].

Segons la guia metodològica proposada per la Unió Europea [13], s'ha considerat que el receptor passa 8h dormint (volum d'aire inhalat $0.45 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$), 8h seient ($0.54 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) i 8h d'activitat lleugera a l'exterior ($0.54 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$), que correspon a un valor de f_{ext} i f_{int} de 0.67 i 0.33 respectivament. Finalment, el càlcul de la concentració mínima al sòl que provoca efectes adversos per la via inhalatòria (C_{IS}) segons l'escenari descrit es calcula [19,20]:

$$C_{IS} = \frac{THQ \cdot RfC \cdot PEF}{EF} \cdot 365 (\text{dies}\cdot\text{any}^{-1}) \quad (5.5)$$

En el cas d'elements traça amb evidència carcinogènica, la concentració en el sòl que implica una probabilitat de 10^{-5} de desenvolupar càncer (C_{IC}) [19,20]:

$$C_{IC} = \frac{TR \cdot AT \cdot PEF}{URF \cdot EF \cdot ED} \cdot 365 (\text{dies}\cdot\text{any}^{-1}) \quad (5.6)$$

5.3.1.3.3. Inhalació d'elements traça volàtils

Únicament en l'escenari residencial amb horta també s'ha considerat el risc associat a la inhalació d'elements volàtils presents al sòl. Tot i que dels elements considerats n'hi ha diversos que poden volatilitzar-se només s'ha considerat el Hg.

Per determinar la relació entre la concentració d'elements volàtils a l'aire i la concentració dels contaminants al sòl s'ha utilitzat l'aproximació del factor de volatilització (VF). Evidentment, la volatilització de substàncies presents en el sòl, és un procés que depèn de molts factors ambientals (temperatura, pressió, humitat, etc.) i la seva quantificació és complicada. Tot i això, el factor de volatilització és una aproximació semblant al coeficient de partició sòl-aigua per determinar la transferència d'elements traça a l'aigua.

S'ha considerat que el receptor està exposat a Hg volatilitzat, tant en ambients exteriors com en ambients interiors. El càlcul i els valors de VF és diferent en ambients exteriors i interiors i, per això, s'ha utilitzat un valor intermig ponderat pel temps que el receptor passa en cada ambient.

La concentració mínima en el sòl que provoca efectes sistèmics sobre la salut humana considerant la volatilització del contaminant (C_{Vols}) es pot calcular mitjançant [19,20]:

$$C_{VolS} = \frac{THQ \cdot RfC \cdot VF}{EF} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \quad (5.7)$$

Per al càlcul del factor de volatilització en ambients exteriors s'ha utilitzat el model proposat per Jury i col [23] i recomanat per la USEPA [24]. Els detalls del càlcul per determinar aquest factor es troben detallats en un estudi anterior [25]. En el cas de l'escenari residencial amb horta, també s'ha considerat la volatilització en ambients interiors. En aquest cas s'ha utilitzat el model de Johnson-Ettinger [26] implementat en el programari RISC-Workbench per al càlcul del valor de VF .

Com que el valor de VF depèn de la concentració de Hg en el sòl, s'ha efectuat un procés iteratiu partint d'una concentració hipotètica que permet calcular un valor VF i obtenir la concentració mínima en el sòl que implica risc sistèmic per a la salut humana. Seguidament, aquest valor s'ha integrat amb l'obtingut per d'altres vies per obtenir el valor de la concentració total, tal i com s'explica en l'apartat 5.3.2 i s'ha tornat a calcular el valor de VF . El procés s'ha repetit fins que el valor de la concentració total entre dues iteracions diferia menys d'un 1%.

5.3.1.3.4. Ingestió de plantes

Per calcular el risc derivat d'ingerir plantes que han assimilat els elements traça del sòl on s'han cultivat s'utilitza l'aproximació del factor de transferència sòl-planta que relaciona la concentració de contaminant a la planta amb la concentració en el sòl. Aquesta via d'exposició s'ha tingut en compte en els dos escenaris considerats.

Els mecanismes implicats en la transferència sòl-planta són molt complicats i específics de les condicions ambientals. La literatura és plena d'articles dedicats a l'estudi d'aquests mecanismes [27,28], però el coneixement dels processos que governen la transferència de metalls sòl-planta és encara limitat. En general, s'utilitzen els factors de bioacumulació que relacionen la concentració en el sòl amb la concentració en la planta o una part de la planta com pot ser les fulles (B_{fulla}) o les arrels (B_{arrels}). En el cas d'utilitzar els factors de bioacumulació per diverses parts de la planta, aquests s'han de ponderar per la fracció ingerida de cada part de la planta per donar el factor de transferència global sòl-planta (K_{s-p}). S'ha considerat que les fulles formen la meitat de l'ingestió de vegetals i les arrels l'altra meitat, de manera que K_{s-p} acaba sent el promig de B_{fulla} i B_{arrels} per al cas d'ingestió de vegetals.

En el present estudi s'han utilitzat els valors inclosos en la base de dades del programari Arriskugest de la Sociedad Pública de Gestión Ambiental del País Basc (IHOBE) i de la USEPA. La Taula 5-3 resumeix aquests valors.

Taula 5-3. Factors de bioacumulació i transferència sòl-planta

	B_{fulla} (kg sòl·kg fulla ⁻¹)	B_{arrel} (kg sòl·kg arrel ⁻¹)	K_{s-p} (kg sòl·kg vegetal ⁻¹)
As	4.00E-04	1.00E-04	2.50E-04
Ba	5.76E-02	2.43E-02	4.10E-02
Be			2.50E-03
Cd	2.90E-02	1.46E-02	2.18E-02
Co	5.80E-03	4.90E-03	5.35E-03
Cu	3.84E-02	1.62E-02	2.73E-02
Cr(III)	8.00E-04	3.20E-03	2.00E-03
Cr(VI)	8.00E-04	3.20E-03	2.00E-03
Sn			3.00E-01
Hg	1.40E-03	9.00E-03	5.20E-03
Mo	1.15E+00	4.86E-01	8.19E-01
Ni	2.38E-02	1.60E-03	1.27E-02
Pb	1.90E-03	3.00E-04	1.10E-03
Se			1.00E-02
Sb			1.00E-01
Tl			1.00E-03
V			1.40E-03
Zn	6.53E-02	8.60E-03	3.70E-02

RAIS [14], USEPA [24], IHOBE[29]

La concentració mínima en el sòl que provoca efectes sistèmics sobre la salut humana per ingestió de vegetals (C_{VS}) es calcula segons [19,20]:

$$C_{VS} = \frac{THQ \cdot RfD_o \cdot BW}{IV_i \cdot F_{VC} \cdot K_{S-P} \cdot EF} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \quad (5.8)$$

On la taxa d'ingestió total de vegetals (IV_i) s'ha fixat a 0.260 kg·dia⁻¹ i la fracció de vegetals ingerits provinents de sòl contaminat (F_{VC}) s'ha considerat 0.3 en l'escenari residencial amb horta i 1 en l'escenari agrícola i ramader .

Pel cas dels efectes cancerígens s'ha calculat la concentració en el sòl que implica una probabilitat de 10⁻⁵ de desenvolupar càncer degut a la ingestió de vegetals conreats en aquest sòl (C_{VC}) com [19,20]:

$$C_{VC} = \frac{TR \cdot AT \cdot BW}{IV_i \cdot F_{VC} \cdot K_{S-P} \cdot SF_o \cdot EF \cdot ED} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \quad (5.9)$$

5.3.1.3.5. Ingestió de carn

De forma anàloga al cas anterior, per avaluar el risc associat a la ingestió de carn d'animal que conté elements traça provinents del sòl on s'ha criat en l'escenari explotació agrícola, s'ha utilitzat l'aproximació del factor de transferència sòl-carn (K_{S-C}). Els valors es determinen a partir de la taxa d'ingestió de gespa (IR_{gespa}) i sòl ($IR_{sòl}$) per part del bestiar, el factor de bioacumulació sòl-gespa (B_{gespa}) i el factor de biotransferència (BTF_C) que quantifica la transferència d'element de la gespa ingerida a la carn. B_{gespa} s'ha escollit com el valor B_{fulla} (Taula 5-3) i com el valor K_{s-p} present a la literatura quan no s'ha trobat un valor de B_{fulla} específic. El càlcul de K_{S-C} es realitza [14]:

$$K_{S-C} = BTF_C \cdot [IR_{sòl} + IR_{gespa} \cdot B_{gespa}] \quad (5.10)$$

Seguint les recomanacions de IHOBE [6] i Baes et al. [30] s'ha considerat IR_{gespa} com a 67.6 kg gespa·dia⁻¹ i $IR_{sòl}$ com a 0.46 kg sòl·dia⁻¹. La Taula 5-4 recull els valors de BTF_C i B_{gespa} utilitzats així com els valors de K_{S-C} calculats (Taula 5-4):

Taula 5-4. Factors de bioacumulació d'elements traça en la carn, en gespa i factors de transferència sòl-carn utilitzats.

	BTF_C (dia· kg carn ⁻¹)	B_{gespa} (kg sòl· kg gespa ⁻¹)	K_{S-C} (kg sòl· kg carn ⁻¹)
As	2.00E-03	4.00E-04	9.74E-04
Ba	2.00E-04	5.76E-02	8.71E-04
Be	1.00E-03	2.50E-03	6.29E-04
Cd	4.00E-04	2.90E-02	9.68E-04
Co	1.00E-04	5.80E-03	8.52E-05
Cu	9.00E-03	3.84E-02	2.75E-02
Cr(III)	9.00E-03	8.00E-04	4.63E-03
Cr(VI)	9.00E-03	8.00E-04	4.63E-03
Hg	1.00E-02	1.40E-03	5.55E-03
Mo	1.00E-03	1.15E+00	7.82E-02
Ni	5.00E-03	2.38E-02	1.03E-02
Pb	4.00E-04	1.90E-03	2.35E-04
Sb	4.00E-05	1.00E-01	2.89E-04
Se	1.00E-01	1.00E-02	1.14E-01
Sn	1.00E-02	3.00E-01	2.07E-01
Tl	4.00E-02	1.00E-03	2.11E-02
V	2.50E-03	1.40E-03	1.39E-03
Zn	1.00E-01	6.53E-02	4.87E-01

RAIS [14], B_{fulla} , K_{s-p} (Taula 5-3)

La concentració mínima en el sòl que provoca efectes sistèmics derivat de la ingestió de carn procedent de bestiar criat en aquest sòl es calcula com [14]:

$$C_{CS} = \frac{THQ \cdot RfD_o \cdot BW}{IV_i \cdot F_{VC} \cdot K_{S-C} \cdot EF} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \quad (5.11)$$

On la taxa d'ingestió mitjana diària de carn per part del receptor (IC_i) s'ha considerat $0.301 \text{ kg} \cdot \text{dia}^{-1}$. Així mateix, s'ha considerat que tota la carn consumida prové de sòl contaminat ($F_{CC}=1$) [6,30].

En el cas d'efectes cancerígens [14]:

$$C_{CC} = \frac{TR \cdot AT \cdot BW}{IV_i \cdot F_{VC} \cdot K_{S-C} \cdot SF_0 \cdot EF \cdot ED} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \quad (5.12)$$

5.3.1.3.6. Ingestió de llet

De manera similar als dos casos anteriors, una part dels elements traça ingerits amb la dieta dels animals es pot transferir a la llet destinada al consum humà en l'escenari d'explotació agrícola. Per calcular el factor de transferència sòl-llet (K_{S-L}) s'ha utilitzat un model ànalog als casos anteriors:

$$K_{S-L} = BTF_L \cdot [IR_{sòl} + IR_{gespa} \cdot B_{gespa}] \quad (5.13)$$

En aquest cas, el factor de bioacumulació sòl-llet (BTF_L) s'ha obtingut de la base de dades RAIS [14] (Taula 5-5). Les concentracions mínimes que provoquen efectes sistèmics per aquesta via (C_{LS}) es calculen [14]:

$$C_{LS} = \frac{THQ \cdot RfD_o \cdot BW}{IL_i \cdot F_{VC} \cdot K_{S-L} \cdot EF} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \quad (5.14)$$

tenint en compte que el receptor consumeix $0.28 \text{ l} \cdot \text{dia}^{-1}$ (IL_i) i que tota prové de bestiar criat en sòl contaminat ($F_{LC} = 1$) [6,30]. La concentració associada a una taxa de sobrerisc de 10^{-5} de desenvolupar càncer (C_{LC}) es calcula [14]:

$$C_{LC} = \frac{TR \cdot AT \cdot BW}{IV_i \cdot F_{LC} \cdot K_{S-L} \cdot SF_0 \cdot EF \cdot ED} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \quad (5.15)$$

Taula 5-5. Factors de bioacumulació i transferència sòl-llet.

	BTF_L (dia · llet ⁻¹)	K_{s-c} (kg sòl · llet ⁻¹)
As	6.00E-05	2.92E-05
Ba	4.80E-04	2.09E-03
Be	9.00E-07	5.66E-07
Cd	1.00E-03	2.42E-03
Co	7.00E-05	5.96E-05
Cu	1.50E-03	4.58E-03
Cr(III)	1.00E-05	5.14E-06
Cr(VI)	1.00E-05	5.14E-06
Hg	4.70E-04	2.61E-04
Mo	1.70E-03	1.33E-01
Ni	1.60E-02	3.31E-02
Pb	3.00E-04	1.77E-04
Sb	2.50E-05	2.84E-05
Se	1.00E-02	7.22E-02
Sn	1.00E-03	2.07E-02
Tl	2.00E-03	1.06E-03
V	2.00E-05	1.11E-05
Zn	1.00E-02	4.87E-02

RAIS [14]

5.3.2 Caracterització del risc objectiu

En el sentit clàssic, el risc es defineix com la probabilitat de patir un dany. Si el resultat advers és mesurable el risc es pot quantificar multiplicant la severitat del dany per la probabilitat de que aquest tingui lloc.

Seguint aquest raonament, en el cas d'efectes no cancerígens, es defineix l'índex de perill (HQ) com la relació entre la dosi rebuda (D_o) i la dosi de referència (RfD).

$$HQ = \frac{D_o}{RfD} \quad (5.16)$$

Així doncs es produeixen efectes adversos quan $HQ \geq 1$. En el cas d'exposicions a diferents processos que impliquin risc, considerant que els efectes de les diferents vies són additius, es pot calcular l'índex de perill total com un sumatori dels índex de perill individuals. Per al càlcul de CQS, tal i com s'explica en l'apartat 5.3.1.1, es considera un valor objectiu del l'índex de perill (THQ). D'aquesta manera s'ha calculat les concentracions màximes en el sòl que impliquen un valor de THQ igual a 1.

De la mateixa manera, el risc carcinogènic es defineix la probabilitat (P) de desenvolupar càncer. Aquest és proporcional a la dosi rebuda (D). Ambdós conceptes es relacionen mitjançant el factor de potència carcinogènica (SF):

$$P = D \cdot SF \quad (5.17)$$

En el present estudi, s'ha calculat la concentració en el sòl per cada via d'exposició que implica una taxa de sobrerrisc de desenvolupar càncer de 10^{-5} . Si considerem que els efectes de cada via són additius, podem calcular la probabilitat total de desenvolupar càncer com a la suma de les probabilitats individuals.

Sabent que, amb l'excepció de la inhalació de volàtils provinents del sòl, la dosi rebuda és proporcional a la concentració en el sòl es poden desenvolupar les equacions anteriors per obtenir la concentració en el sòl (C_i) que implica un risc unitari tenint en compte totes les vies d'exposició considerades [19,20]:

$$\frac{1}{C_i} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{C_i} \quad (5.18)$$

on C_i és la concentració que implica un risc unitari per cada via. Aquesta equació no es compleix si es té en compte la inhalació de volàtils provinents del sòl ja que el factor de volatilització depèn de la concentració en el sòl. Per això, per obtenir C_i en el cas del Hg, s'ha partit d'una concentració inicial en el sòl hipotètica i s'ha realitzat un procés iteratiu fins que la diferència entre C_i entre dues iteracions successives ha estat inferior a 1%.

5.3.3 Resultats

Les Taules 5-7, 5-8, 5-9 i 5-10 mostren els valors de concentracions màximes admissibles en el sòl per a efectes sistèmics i cancerígens en els diferents escenaris considerats.

Taula 5-6. Valors de concentracions màximes admissibles en el sòl considerant efectes sistèmics per ús residencial amb horta. Les concentracions per cada via corresponen a risc unitari individual i la concentració total a risc unitari considerant totes les vies. Totes les unitats en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

	Oral	Inhalació partícules	Inhalació vapor	Dèrmic	Ingestió vegetals	Total
<i>As</i>	2.35E+01	5.48E+03		7.39E+01	1.12E+03	1.75E+01
<i>Ba</i>	5.48E+03	2.61E+03		2.52E+05	4.57E+03	1.27E+03
<i>Be</i>	1.46E+03	1.04E+02		3.60E+02	7.49E+02	6.95E+01
<i>Cd</i>	7.82E+01	1.83E+04		1.80E+02	4.29E+01	2.40E+01
<i>Co</i>	1.56E+03	1.04E+02		2.88E+05	3.50E+03	9.51E+01
<i>Cu</i>	3.13E+03	7.30E+05		2.16E+05	1.37E+03	9.48E+02
<i>Cr(III)</i>	1.17E+05	2.74E+07		1.35E+05	7.02E+05	5.75E+04
<i>Cr(VI)</i>	2.19E+03	5.21E+02		1.08E+03	1.40E+03	2.49E+02
<i>Hg</i>	2.35E+01	1.56E+03	7.42E+00	3.79E+02	5.40E+01	5.02E+00
<i>Mo</i>	3.91E+02	9.13E+04		3.42E+04	5.71E+00	5.63E+00
<i>Ni</i>	1.56E+03	3.65E+05		9.73E+04	1.47E+03	7.51E+02
<i>Pb</i>	2.74E+02	6.39E+04		6.31E+04	2.98E+03	2.49E+02
<i>Sb</i>	1.56E+01	7.30E+03		1.44E+02	3.74E+01	1.02E+01
<i>Se</i>	3.91E+02	9.13E+04		3.97E+04	4.68E+01	4.17E+01
<i>Sn</i>	4.69E+04	1.10E+07		1.08E+06	1.87E+03	1.80E+03
<i>Tl</i>	5.84E+01	1.46E+03		2.88E+02	7.49E+01	2.89E+01
<i>V</i>	5.48E+02	1.28E+05		1.26E+03	4.68E+03	3.52E+02
<i>Zn</i>	2.35E+04	5.48E+06		1.08E+06	7.60E+03	5.70E+03

Taula 5-7. Valors de concentracions considerant efectes cancerígens per l'escenari residencial amb horta. Les concentracions per cada via corresponen a risc unitari individual i la concentració total a risc unitari considerant totes les vies. Totes les unitats en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

	Oral	Inhalació partícules	Dèrmic	Ingestió vegetals	Total
<i>As</i>	4.26E+00	2.83E+01	3.83E+00	5.82E+01	1.82E+00
<i>Be</i>		5.07E+01			5.07E+01
<i>Cd</i>		6.76E+01			6.76E+01
<i>Co</i>		4.35E+01			4.35E+01
<i>Cr(VI)</i>		1.01E+01			1.01E+01
<i>Ni</i>		5.07E+02			5.07E+02

Com es pot observar, en la majoria de casos els valors més restrictius en l'escenari residencial amb horta sempre apareixen en la via d'exposició oral. També cal destacar que, en els casos que s'ha considerat risc cancerígen, el valor derivat per aquesta via, amb l'excepció del Cd i el Ni, sol ser més restrictiu que el derivat considerant efectes sistèmics i, per tant, marcarà el valor final en el cas de derivar NGR.

Taula 5-8. Valors de concentracions considerant efectes sistèmics per l'escenari explotació agrícola. Les concentracions per cada via corresponen a risc unitari individual i la concentració total a risc unitari considerant totes les vies. Totes les unitats en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

	Ingestió vegetals	Ingestió carn	Ingestió llet	Total
<i>As</i>	3.37E+02	7.47E+01	2.68E+03	5.98E+01
<i>Ba</i>	1.37E+02	5.57E+04	2.50E+04	1.27E+03
<i>Be</i>	2.25E+02	7.71E+02	9.21E+05	1.74E+02
<i>Cd</i>	1.29E+01	2.51E+02	1.08E+02	1.10E+01
<i>Co</i>	1.05E+03	5.69E+04	8.74E+04	1.02E+03
<i>Cu</i>	4.11E+02	3.53E+02	2.28E+03	1.75E+02
<i>Cr(III)</i>	2.11E+05	7.86E+04	7.61E+07	5.72E+04
<i>Cr(VI)</i>	4.21E+02	1.57E+02	1.52E+05	1.14E+02
<i>Hg</i>	1.62E+01	1.31E+01	3.00E+02	7.08E+00
<i>Mo</i>	1.71E+00	1.55E+01	9.79E+00	1.33E+00
<i>Ni</i>	4.42E+02	4.69E+02	1.58E+02	9.31E+01
<i>Pb</i>	8.93E+02	3.61E+03	5.17E+03	6.29E+02
<i>Sb</i>	1.12E+01	2.13E+03	3.67E+03	1.11E+01
<i>Se</i>	1.40E+01	1.68E+00	1.81E+01	1.38E+00
<i>Sn</i>	5.62E+02	7.02E+02	7.54E+03	3.00E+02
<i>Tl</i>	2.25E+01	9.19E-01	1.98E+01	8.45E-01
<i>V</i>	1.40E+03	1.22E+03	1.65E+05	6.51E+02
<i>Zn</i>	2.28E+03	1.49E+02	1.60E+03	1.29E+02

Taula 5-9. Valors de concentracions considerant efectes cancerígens per l'escenari explotació agrícola. Les concentracions per cada via corresponen a risc unitari individual i la concentració total a risc unitari considerant totes les vies. Totes les unitats en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

	Ingestió vegetals	Ingestió carn	Ingestió llet	Total
<i>As</i>	1.75E+01	2.32E+04	1.39E+02	1.55E+01

En el cas de l'escenari explotació agrícola, la ingestió de vegetals en els casos de Ba, Be, Co, Mo, Pb, Sb i Sn marca el valor més restrictiu per als efectes sistèmics. Per l'As, Cu, Cr(III), Cr(VI), Hg, Se, Tl, V i Zn, és la ingestió de carn la via d'exposició més sensible. En l'únic element en què s'ha considerat risc sistèmic i risc cancerígen, l'As, també el risc cancerígen marca una concentració més restrictiva en el sòl.

Si comparem els valors obtinguts en ambdós escenaris amb els nivells de fons i referències calculats en el capítol 2 s'observa que, amb l'excepció del Cd, Cu, Mo, Se, Sn i Tl, els valors derivats per a l'ús residencial, són més restrictius que en el cas agrícola.

Taula 5-10. Nivells de fons i referència per a elements traça en sòls superficials de Catalunya i concentracions màximes admissibles en el sòl en els dos escenaris considerats. Totes les unitats en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

	Nivells de fons	Nivells de referència	Ús residencial	Ús agrícola
As	10.4	49.5	1.82	15.5
Ba	43.5	268.7	1270	1270
Be	1.28	3.81	50.7	174
Cd	0.261	0.570	24.0	11
Co	11.4	19.4	43.5	1020
Cr(III)			57200	57500
Cr(VI)			10.1	114
Cr_{tot}	21.6	71.0		
Cu	15.4	43.3	948	175
Hg	0.11	1.99	5.02	7.08
Mo	1.08	2.89	5.63	1.33
Ni	20.7	49.6	751	93.1
Pb	21.7	55.5	249	629
Sb	1.36	4.33	10.2	11.1
Se	0.417 ¹	0.417 ¹	41.7	1.38
Sn	2.79	6.08	1800	300
Tl	0.472	1.08	28.9	0.845
V	74.2	125.6	352	651
Zn	56.1	95.3	5700	129

¹Límit de detecció

D'altra banda, cal destacar que en la majoria dels casos, els nivells de fons i referència calculats en el capítol anterior són inferiors als valors màxims admissibles en els escenaris considerats. Només el cas de l'As, el valor derivat en l'escenari residencial és inferior, tant al valor de fons com al valor de referència proposat anteriorment.

Aquest fet ja és observat en estudis prèvis presents a la literatura. Tsuji i col. [31] calculen el risc associat a la ingesta de sòl en un escenari similar a l'ús residencial descrit en aquest estudi, i observen que utilitzant el valor de SF_o per a As de $1.5 \text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{dia})^{-1}$, la taxa de sobrerrisc és superior a 10^{-4} . Tot i això, els autors també observen que la dosi diària d'arsènic associada a la dieta i al consum d'aigua és superior a la associada a la ingesta de sòl. Meacher i col. [32] utilitzen valors promig de la concentració d'arsènic en sòl entre 7.0 i $7.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ per calcular la ingesta total d'arsènic provinent del sòl i comparar-la amb la dosi provinent de la dieta, l'aigua i l'aire. Els autors estimen al voltant de l'1% respecte al total, la ingesta d'arsènic provinent del sòl.

D'aquesta manera, podem considerar que, tot i que la concentració natural d'As en el sòl pot superar el valor màxim admissible en els escenaris considerats, la dosi provinent del sòl s'estima molt inferior a la rebuda per d'altres vies com la dieta o l'aigua. Per això no té sentit marcar un CQS amb un valor inferior al valor de fons que implicaria unes conseqüències econòmiques i socials importants.

5.4 Influència dels models de sorció-desorció de contaminants en la caracterització del risc per aigües subterrànies

5.4.1 Introducció

A l'hora de caracteritzar del risc associat a la presència de contaminants en aigües subterrànies, la predicció del transport de contaminants és un paràmetre clau. En el cas de definir els nivells genèrics de referència d'elements traça en el sòl s'ha de tenir en compte la possible lixiviació d'aquests contaminants al medi hídic subterrani, fet que implica l'aparició de noves vies d'exposició derivades del possible consum d'aquestes aigües subterrànies.

Sovint, la complexitat dels mecanismes involucrats en la mobilitat dels elements traça en el sòl, juntament amb una falta de coneixement d'aquests mateixos i de les condicions ambientals obliga a simplificar el model conceptual. És per això que els programes d'anàlisi de risc, generalment utilitzen els models del coeficient de partició per predir la mobilitat d'un contaminant en el medi, en detriment de models més robustos que descriuen millor els mecanismes químics associats.

Per contribuir a evidenciar la necessitat d'entendre els mecanismes que regulen la mobilitat dels elements traça en el medi natural, s'ha realitzat un anàlisi de la sensibilitat dels principals models disponibles per predir la mobilitat d'elements traça en sòls. Utilitzant les dades disponibles a la literatura i mitjançant l'ús del codi de transport geoquímic PHAST [33] s'ha definit un escenari teòric on s'estudia la variació de la concentració d'antimoni en l'aigua subterrània. Utilitzant els models de sorció desenvolupats en els capítols anteriors, s'ha estudiat la influència de les variacions en diversos paràmetres ambientals sobre la predicció de la concentració d'antimoni a la fase aquosa.

El present exercici no té com a objectiu reproduir unes condicions naturals específiques sinó que pretén estudiar el comportament dels diferents models obtinguts en condicions diferents respecte sota les quals han estat derivats. Es pretén posar de manifest la necessitat d'obtenir models fiables en l'ampli rang de condicions ambientals presents a la natura. Tot i que és d'esperar que al medi natural hi puguin haver variacions de paràmetres individuals similars a les proposades, és possible que el conjunt de condicions no arribin mai a tenir lloc en un entorn real.

5.4.2 Materials i mètodes

5.4.2.1. Escenari de transport

L'escenari de transport definit vol simular un transport reactiu en dues dimensions en la zona saturada del subsòl mitjançant una caixa rectangular de 100 metres de longitud, 10 d'alçada i 3 de profunditat. A 30 m de l'extrem esquerre de la caixa, s'ha definit una zona, també rectangular, de 6 metres de longitud, 8 d'alçada i 3 de profunditat, que representa la superfície reactiva del model (Figura 5-1).

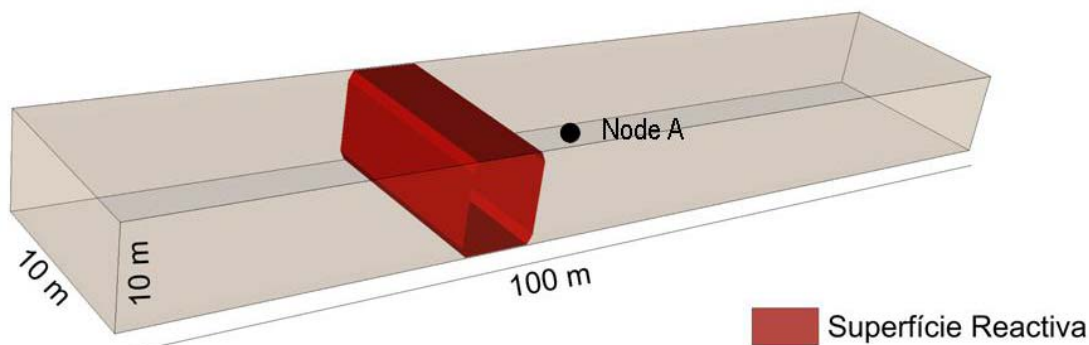


Figura 5-1. Esquema del model de transport reactiu definit (la profunditat està exagerada).

Al basar el mètode de càlcul en la metodologia d'elements finits, és necessari discretitzar el model en cel·les individuals. En aquest cas, s'ha utilitzat una densitat longitudinal al flux d'aigua de 2 cel·les·m⁻¹ i d' 1 cel·la·m⁻¹ en les altres dues dimensions. La durada total de la simulació és de 8000 dies que s'han discretitzat en passos de 5 dies. Les prediccions de concentració en funció del temps dels models corresponen a un node (node A) situat just a continuació de la superfície reactiva en el centre de la secció i a una distància de 38 metres del marge esquerre.

5.4.2.2. Model hidràulic

Per al model hidràulic s'ha suposat que tot el medi és uniforme i que presenta les característiques resumides a la Taula 5-11:

Taula 5-11. Característiques hidràuliques de l'escenari

Paràmetre	Valor
porositat (θ)	0.2
Dispersivitat longitudinal	0.5 m
Dispersivitat horitzontal	0.2 m
Dispersivitat vertical	0.2 m
Conductivitat hidràulica longitudinal (K_x)	10 ⁻⁵ m·s ⁻¹
Conductivitat hidràulica horitzontal (K_y)	10 ⁻⁵ m·s ⁻¹
Conductivitat hidràulica vertical (K_z)	10 ⁻⁶ m·s ⁻¹

El transport s'ha simulat definint un fluxe horitzontal estacionari de 4.32·10⁻² m·dia⁻¹ que es desplaça d'esquerra a dreta de l'escenari. La Figura 5-2 mostra la distribució d'alçades piezomètriques del model.

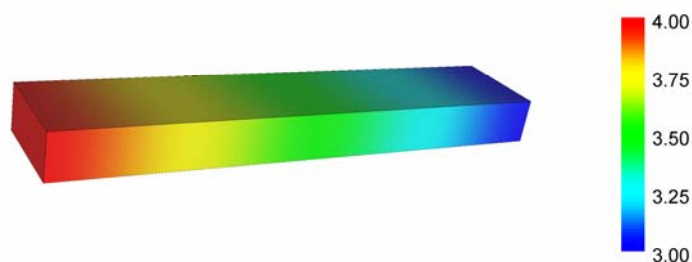


Figura 5-2. Distribució de les alçades piezomètriques (m) del model.

5.4.2.3. Model geoquímic

La composició de l'aigua d'entrada s'ha suposat constant al llarg de la modelització i només se n'ha variat la concentració d'antimoni. Per tal d'obtenir un model realístic, s'ha utilitzat la composició de l'aigua subterrània del pou QLSub situat a Ventolà (Ripollès) corresponent a l'any 2001 facilitada per l'Agència Catalana de l'Aigua (Taula 5-12). S'ha escollit aquest pou per estar situat en una zona amb una elevada concentració d'antimoni en el sòl procedent de les mineralitzacions existents (veure capítol 2). Tenint en compte que es tracta d'un aigua subterrània, s'ha considerat condicions reductores que s'expressen en forma d'un potencial redox relativament baix.

Taula 5-12. Composició de l'aigua d'entrada al sistema

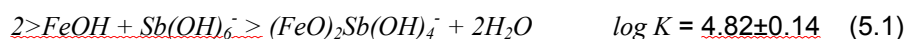
Paràmetre	Valor
<i>pH</i>	7.7
<i>pe</i>	0.048
<i>C_{tot}</i>	1.32E-03
<i>Ca</i>	5.50E-04
<i>Cl</i>	1.24E-04
<i>Mg</i>	1.28E-04
<i>K</i>	2.56E-06
<i>Si</i>	2.36E-04
<i>SO₄²⁻</i>	4.17E-05

A temps inicial, el model se suposa equilibrat amb l'aigua de la composició anterior i s'ha variat la concentració d'antimoni a l'aigua d'entrada. Amb l'objectiu d'estudiar com prediuen els diferents models l'adsorció i la desorció d'antimoni, s'ha introduït una concentració d'antimoni de 10^{-8} mol·dm⁻³ (1.2 µg·dm⁻³) a l'aigua d'entrada des de temps 0 fins a 4000 dies i, seguidament, s'ha tornat a la composició inicial amb una concentració d'antimoni igual a 0 fins al final de la simulació. S'ha considerat que el *pe* de la dissolució és reductor i igual a 0.048.

Per a la superfície reactiva s'han suposat dos models d'adsorció diferents. Per una banda s'ha utilitzat el model del coeficient de partició descrit en els capítols anteriors. Aquest model, tal i com ja s'ha comentat, suposa una distribució constant de l'antimoni entre la fase sòlida i la fase aquosa que

només depèn de la quantitat de sòlid i de la concentració inicial d'adsorbat i no té en compte la composició de la fase líquida ni de la fase sòlida (eq. 3.26).

D'altra banda, s'ha suposat que la superfície reactiva conté un 5 % en pes de la mateixa goetita utilitzada en el capítol anterior, la resta del sòlid no reacciona amb cap de les espècies presents a la dissolució. A partir d'aquesta massa de goetita s'ha calculat el nombre total de sites disponibles per a l'adsorció de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ a partir de l'àrea superficial i la densitat de sites derivada en els capítols anteriors. El mecanisme d'adsorció considerat ha estat el proposat en el capítol anterior i per Leuz i col. [34]:



Per fer els càlculs d'especiació geoquímica el programa PHAST utilitza el codi PHREEQC [35]. Aquest model de càlcul no incorpora el model de la triple capa (TLM) utilitzat en el capítol anterior per descriure els resultats experimentals. Per això, mitjançant el codi FITEQL, s'han ajustat els resultats experimentals al model, àmpliament utilitzat, de la capa difosa (DLM) amb un valor de la constant de complexació $\log K = 4.50$. El nombre de sites disponibles i l'àrea superficial s'han considerat iguals als obtinguts en el capítol 3.

La principal diferència d'aquest model proposat per Dzombak i Morel [36], respecte al TLM és la descripció de la càrrega superficial i que només pot considerar complexes d'esfera interna. Per aquesta raó s'ha simplificat el model exclouent la complexació de l'electrolit de fons utilitzat en els experiments (NaClO_4). La Figura 5-3 mostra com els resultats poden ser descrits correctament (a pH superiors a 4) pel model.

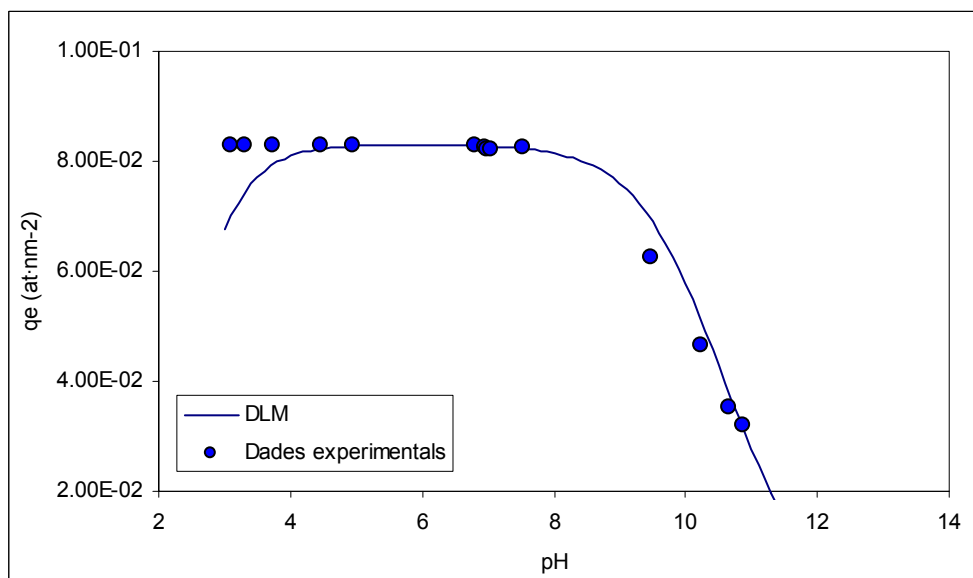


Figura 5-3. Ajust dels resultats experimentals al model DLM.

Per fer els càlculs d'especiació geoquímica, s'ha utilitzat la base de dades del programa MINTEQ2 v4 [37] i s'han modificat les principals reaccions en fase aquosa de l'antimoni incorporant les constants termodinàmiques i mecanismes proposats per Filella i col. [38] (Taula I.1). Finalment, s'han considerat les constants de complexació Fe(III)-CO₃²⁻ proposades per Grivé [39] i resumides a la Taula 5-13:

Taula 5-13. Reaccions de complexació del sistema Fe(III) – CO₃²⁻ utilitzades en el model geoquímic de transport reactiu [39].

Reacció	log K
$Fe^{3+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow FeOHCO_3 + H^+ + H_2O$	24.24
$Fe^{3+} + 3 CO_3^{2-} \leftrightarrow Fe(CO_3)_3^{3-}$	10.76

5.4.2.4. Resultats

5.4.2.4.1. Model del coeficient de distribució (K_d)

En aplicar aquest model, s'ha considerat que tot l'antimoni present a la fase líquida és disponible per l'adsorció. És a dir, l'única reacció que s'ha considerat que pateix l'antimoni és l'adsorció a la fase sòlida.

En una primera aproximació, s'ha utilitzat el rang de valors de K_d que proposa la EPA per aplicació en models d'anàlisi de risc en sistemes sòl-aigua [11]. Els valors han estat derivats a partir d'una revisió bibliogràfica dels valors publicats en la literatura científica i verificats amb models estadístics i d'especiació geoquímica. En el cas de l'antimoni es proposa un rang de valors entre 0.1 i 2.7 dm³·kg⁻¹ amb un valor promig de 2.3 dm³·kg⁻¹.

Per comparar els valors proposats per la EPA amb valors experimentals, s'han utilitzat els valors de K_d derivats de l'estudi de la interacció de Sb(V) amb sòls naturals. També s'ha utilitzat el valor derivat de la isoterma de sorció de Sb(V) en goetita sintètica a 25 °C i 0.01 mol·dm⁻³ de NaClO₄ obtinguda en el capítol anterior. S'han utilitzat els punts que presentaven una concentració en equilibri a la fase aquosa més baixa per assegurar el comportament lineal del sistema i ajustar el model del coeficient de distribució mitjançant regressió a concentracions representatives de les condicions plantejades en el model (Figura 5-4). El valor de K_d ha estat corregit en funció de la relació sòlid-liquid en ambdós casos i per la concentració de goetita en el sòl en el segon cas.

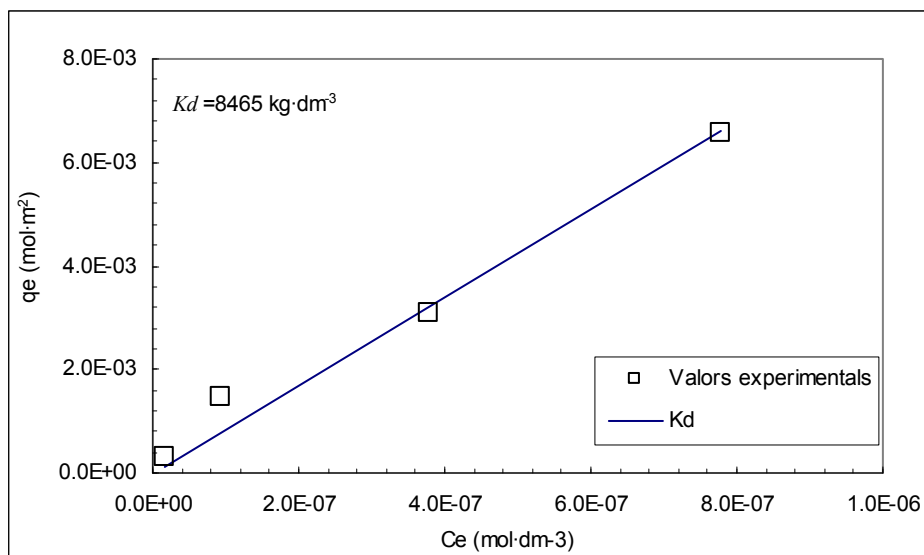


Figura 5-5. Resultats experimentals d'adsorció de Sb(V) en goetita a 25 °C i 0.01 mol·dm⁻³ de NaClO₄. La línia representa les prediccions del model del coeficient de distribució ajustat a les dades experimentals.

Finalment, mitjançant el codi PHREEQC i obviant qualsevol mecanisme de transport, s'ha calculat l'especiació geoquímica a l'equilibri d'un punt del sistema. Incorporant les reaccions i constants termodinàmiques proposades per Filella i col. [38] i el mecanisme d'adsorció proposat en el capítol anterior i ajustat al model DLM, s'ha calculat l'especiació geoquímica a l'equilibri d'un punt de la superfície reactiva en contacte amb la dissolució definida anteriorment i una concentració 10⁻⁸ mol·dm⁻³ d'antimoni total. A partir d'aquesta composició s'ha calculat el valor de K_d que seria equivalent al derivat d'un únic experiment *batch*, dut a terme en el laboratori equilibrant la solució de partida amb un sòl que conté un 5% de goetita.

La Figura 5-6 mostra els resultats de la simulació amb els valors de K_d proposats per la EPA (màxim, mínim i promig), els obtinguts en experiments en columna de sòls reals en el capítol 3 i el calculat, a partir dels resultats de la isoterma de sorció de Sb(V) en goetita del capítol anterior, en un sòl amb un 5 % de goetita. Les corbes concentració-temps corresponen al node A situat a continuació de la superfície reactiva.

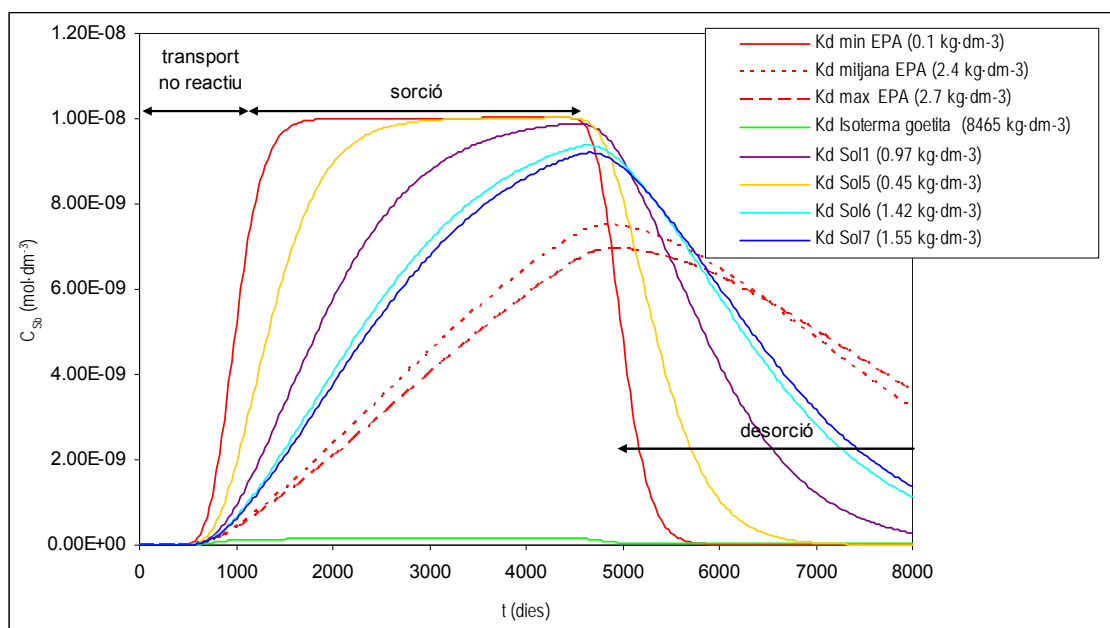


Figura 5-6. Prediccions de la simulació de transport geoquímic de la concentració total d'antimoni en el node A utilitzant el model del coeficient de partició. S'han utilitzat el rang de valors de K_d proposats per la U.S. Environmental Protection Agency (EPA), els obtinguts a partir d'experiments en columna en sòls reals en el capítol 3 i els derivats d'experiments amb goetita sintètica en el capítol anterior.

Com es pot observar, el rang de valors proposat per la EPA, engloba els valors obtinguts amb sòls reals i, per tant, les prediccions obtingudes utilitzant els valors extrems d'aquest rang (0.1 i $2.7 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$) engloba les prediccions obtingudes utilitzant els sòls reals de l'apartat anterior.

Tot i això, cal destacar que les diferències entre les prediccions del valor mínim i el valor màxim proposat per la EPA són significatives. Durant el procés de sorció, el model que utilitza el valor inferior prediu una concentració a la fase aquosa molt similar al model que no conté una superfície reactiva, és a dir, que no pateix retard degut a la sorció. Quan la composició de la dissolució d'entrada canvia, el model prediu un augment bruscat de la concentració a la fase líquida fins a assolir les concentracions de l'aigua d'entrada. De la mateixa manera, quan l'aigua d'entrada deixa de contenir antimoni, la concentració a la fase líquida disminueix fins a valors inferiors a $5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en un temps inferior a 1000 dies.

Per altra banda, el model que utilitza un valor superior de K_d , prediu una concentració màxima en el punt estudiat de $7 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ al qual s'arriba de forma progressiva al llarg de la simulació. Però, un cop desapareix la presència d'antimoni a l'aigua d'entrada, la disminució de la concentració en el punt estudiat és molt més progressiva degut a la desorció de l'antimoni prèviament retingut.

En el cas de considerar que la superfície reactiva presenta un 5% de goetita, i utilitzant el valor de K_d obtingut en el capítol anterior ($8465 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$), la capacitat de sorció del sistema estudiat s'incrementa notablement i les concentracions assolides en l'aigua són notablement inferiors a les observades en qualsevol dels anteriors models. Cal remarcar però, que el valor de K_d utilitzat en aquest cas, s'ha

derivat d'experiments realitzats en condicions de gairebé saturació d'oxigen dissolt a la fase líquida. Això implica que les condicions dels experiments siguin oxidants i que, per tant, tot l'antimoni estigui en forma de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. El model de K_d utilitzat no és capaç de distingir entre estats d'oxidació o espècies químiques de l'adsorbat i el tracta com si estigués tot en la mateixa forma química que en els experiments en el laboratori. Com a conseqüència, el grau de sorció observat és molt elevat i el model prediu que la superfície reactiva actua com a barrera disminuint la concentració a la fase líquida del punt estudiat a valors inferiors a $2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Per altra banda, el model prediu un procés de desorció molt lent i, tot i que en concentracions molt reduïdes, el contaminant segueix present a l'aigua molt temps.

La dosi a la qual s'està exposat durant l'episodi de contaminació-descontaminació és proporcional a la concentració i al temps d'exposició, és a dir, a l'àrea englobada sota cada corba de concentració-temps de la Figura 5-6. Com es pot observar, en ambients amb una capacitat de sorció reduïda existeix poc o nul retard, assolint-se ràpidament valors de concentració equivalents a la concentració present l'aigua d'entrada al sistema, fet que implica una dosi elevada durant el període de contaminació. En zones on la sorció, i per tant el retard, és més important, les concentracions assolides són inferiors i per tant, la dosi és més reduïda durant el període de sorció però més elevada durant el període de desorció.

Si es considera el risc sistèmic associat a la ingestió d'aigua contaminada, s'ha de tenir en compte la concentració màxima assolida durant tot el període d'exposició. El contaminant presenta un risc per a la salut humana quan la dosi rebuda és superior a la dosi de referència (eq. (5.16)). En aquest cas, com més gran és la capacitat de sorció del medi, menor és la concentració màxima assolida i, per tant menor la dosi rebuda en un determinat interval de temps. En els casos on el retard és molt elevat, és possible que la dosi rebuda mai sigui superior a la dosi de referència fet que comporta que no s'observin efectes nocius sobre la salut.

En el cas de què el contaminant presenti efectes carcinogènics, la sola presència del contaminant en el medi ($C > 0$) ja implica un risc per a la salut i s'ha de tenir en compte la dosi total d'exposició. Si el temps total d'exposició engloba tot l'episodi de sorció-desorció, la dosi rebuda és igual que en el cas que no hi hagi retard del contaminant i, per tant, el risc associat als efectes carcinogènics també. Ara bé, en el cas que el retard sigui considerable, és possible que l'episodi de transport s'allargui més enllà del temps total d'exposició i, per tant, una part de l'àrea englobada sota la corba concentració-temps quedi fora del càlcul de la dosi total. Això implica que el risc per a la salut associat a la presència del contaminant sigui inferior que en el cas de retards inferiors.

5.4.2.4.2. Model de complexació superficial

En aquest apartat s'ha realitzat la mateixa simulació que en l'apartat anterior però introduïnt el model de complexació superficial derivat en el capítol anterior enlloc del model del coeficient de partició. Tal i com s'esmenta anteriorment, la part hidràulica del model s'ha mantingut exactament igual en totes les simulacions.

En aquest cas s'ha considerat que la superfície reactiva conté un 5% de goetita que pateix totes les reaccions químiques descrites en la base de dades. És a dir, el nombre de sites disponibles depèn de la quantitat de goetita disponible que, al seu temps, pot patir reaccions de dissolució ja que la dissolució d'entrada no està equilibrada amb aquesta.

D'altra banda, ara entra en joc l'especiació química de l'antimoni en la dissolució. En el cas del model del coeficient de partició, es considerava que tot l'antimoni present a la dissolució estava disponible per a ser adsorbit. El fet d'introduir un model de complexació superficial en la simulació implica que només les espècies definides pel model poden ser adsorbides. Tenint en compte la reacció de complexació definida, només l'espècie $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ pot ser adsorbida. És a dir, que les altres espècies d'antimoni no s'adsorbiran a la superfície reactiva.

Per estudiar la sensibilitat dels models de complexació superficial s'ha variat sensiblement la composició de la solució d'entrada. Cal remarcar que totes les simulacions realitzades són equivalents a la simulació utilitzant el model del coeficient de partició amb el valor K_d igual a $8465 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ de l'apartat anterior. El model del coeficient de partició no contempla variacions en les condicions a les quals s'ha derivat el valor de K_d i, per tant, com que s'ha mantingut la concentració d'antimoni a l'entrada constant, totes les simulacions han de predir el mateix comportament del sistema. L'objectiu del present exercici és posar en evidència les mancances d'aquest model en condicions properes a la realitat, i demostrar que els models que incorporen un mecanisme químic són molt més versàtils a l'hora de fer extrapolacions a condicions diferents a les de laboratori.

En una primera bateria de simulacions, s'ha variat la concentració total de carboni inorgànic a l'aigua d'entrada. Les concentracions utilitzades han estat $3.98\cdot 10^{-5}$, $3.98\cdot 10^{-3}$ i $8\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. La resta de paràmetres s'han mantingut constants als descrits a la Taula 5-12. La Figura 5-7 mostra les prediccions de la simulació en el node A.

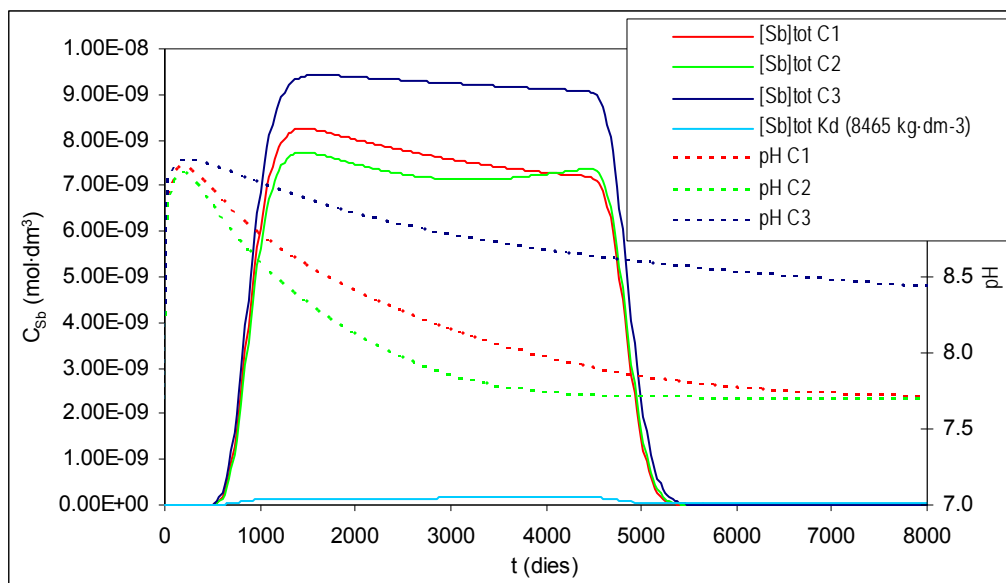


Figura 5-7. Prediccions de la simulació geoquímica de la concentració d'antimoni total i el pH en el node A a diferents concentracions de carboni inorgànic total a l'aigua d'entrada i utilitzant el model de complexació superficial DLM per a l'adsorció de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ en goetita i el model del coeficient de partició amb $K_d=8465 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$. $C1 = 3.98\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $C2 = 8\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $C3 = 3.98\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

D'entrada, és pot observar que la retenció d'antimoni és molt més reduïda que en el cas d'utilitzar el model del coeficient de partició amb el valor de K_d de $8465 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ derivat en el laboratori. La concentració d'antimoni en el node A és molt més elevada en tots els casos perquè, en aquest cas, el pe de la dissolució és reductor i, per tant, el model considera que bona part de la concentració d'antimoni està en la seva forma reduïda, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, que no és disponible per la sorció ja que no se n'ha definit una reacció de complexació superficial. Tot i que Watkins i col. [40] i Leuz i col. [34] observen que la sorció de $\text{Sb}(\text{OH})_3$ en goetita és notable, la poca sensibilitat de l'adsorció als canvis de pH dificulta l'obtenció de constants de complexació superficials i per aquesta raó no s'ha tingut en compte la sorció d'aquesta espècie en les simulacions de la Figura 5-7.

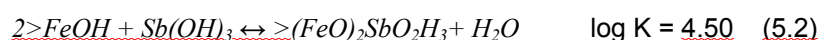
Per altra banda, a la Figura 5-7, s'observa un lleuger increment de la retenció de $\text{Sb}(\text{V})$ amb l'increment de la concentració total de carboni. Si és tenen en compte les reaccions de complexació de Fe amb CO_3^{2-} i d'adsorció de CO_3^{2-} en goetita, en un principi es pot pensar que la concentració d'antimoni adsorbida d'antimoni hauria de disminuir amb l'increment de la concentració de carboni total. L'augment de carboni inorgànic total a la dissolució augmenta la concentració de CO_3^{2-} a la dissolució, afavorint la dissolució de goetita i adsorbint-se a la seva superfície, disminuint, en ambdós casos, la disponibilitat de sites per a l'adsorció d'antimoni.

Aquesta aparent contradicció es pot explicar si es té en compte que, en primer lloc, la quantitat de sites disponibles per a la sorció és molt superior a la concentració de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ i per tant, en les condicions definides, no hauria d'afectar sensiblement al seu grau d'adsorció. Per altra banda, incrementar la concentració de carboni inorgànic total, disminueix el pH de la dissolució degut a les

reaccions àcid-base del sistema $\text{CO}_3^{2-}\text{-HCO}_3^- \text{-H}_2\text{CO}_3$, factor al qual és molt sensible l'adsorció d'antimoni.

És important destacar que aquests canvis en la concentració total de carboni inorgànic de l'aigua d'entrada no poden ser tinguts en compte pel model del coeficient de partició. Aquest és considerat purament empíric i no implica un mecanisme químic d'adsorció i, per tant, no es poden tenir en compte els canvis en la composició del sistema, fet que té conseqüències importants per al càlcul del risc associat a l'episodi de transport reactiu considerat.

D'altra banda, si s'incorpora el complex superficial proposat per Watkins i col., assumint que la constant de complexació del model DLM és la mateixa que la de l'espècie oxidada:



s'observa una retenció molt similar a l'observada utilitzant el model del coeficient de partició amb el valor de K_d derivat dels experiments realitzats en el capítol 4 (Figura 5-8).

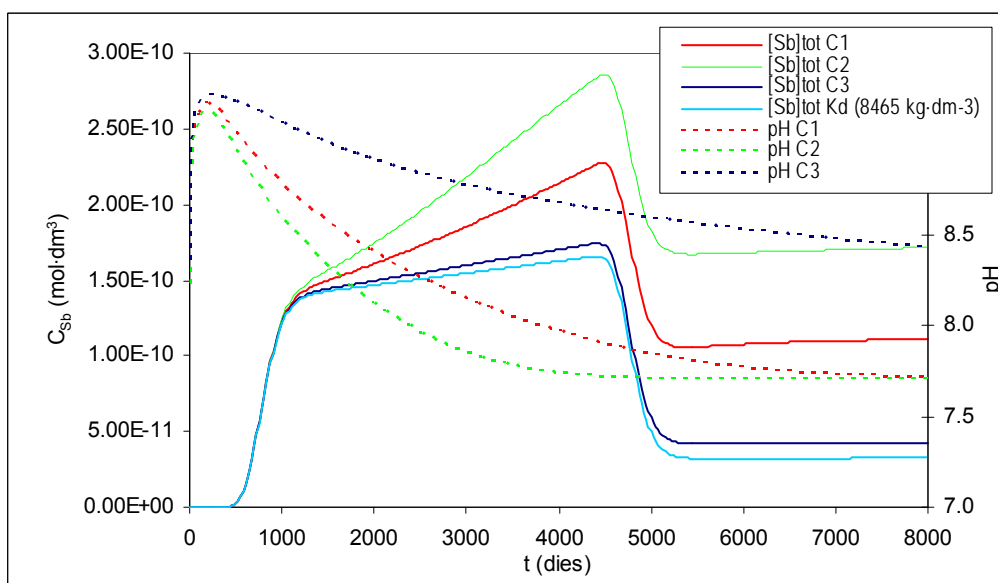


Figura 5-8. Prediccions de la simulació geoquímica de la concentració d'antimoni total en el node A a diferents concentracions de carboni inorgànic total a l'aigua d'entrada. S'ha utilitzat el model de complexació superficial DLM per a l'adsorció de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ i $\text{Sb}(\text{OH})_3$ en goetita i el model del coeficient de partició amb $K_d=8465 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$. $C_1 = 3.98\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $C_2 = 8\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $C_3 = 3.98\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Si comparem les dues figures anteriors, podem observar una diferència de gairebé dos ordres de magnitud en la concentració predita en el node A. Si es considera l'adsorció de l'espècie reduïda, la superfície reactiva actua com a barrera retenint la major part d'antimoni. En aquest cas, un cop ha passat la concentració de Sb a la dissolució d'entrada disminueix, l'antimoni adsorbit comença a ser alliberat, quedant una concentració residual a la fase aquosa. En aquest cas, si l'exposició perdurés, la dosi total, proporcional a l'àrea inclosa sota la corba concentració-temps, seria igual en tots els

casos de les Figures 5-6, 5-7 i 5-8. Incloure l'adsorció de $\text{Sb}(\text{OH})_3$, implica un retard en el transport d'antimoni, allargant l'episodi de contaminació i disminuint la concentració màxima. Aquest fet, tal i com s'ha discutit anteriorment, té implicacions significatives tan en el càlcul del risc cancerígen com en el càlcul del risc sistèmic associat.

D'altra banda s'observa que, com que el nombre de sites ocupats per complexes d'antimoni és superior en la Figura 5-8, l'augment de la concentració de carboni inorgànic total té l'efecte contrari que en el cas anterior. Com més gran és la concentració de carboni inorgànic a l'aigua d'entrada, menor és la retenció total de Sb. En aquest cas, tot i que l'evolució del pH és igual a les anteriors simulacions, la dissolució de la goetita afavorida per la presència de CO_3^{2-} i la competició d'aquests últims ions per als sites disponibles, disminueixen la concentració d'antimoni retinguda a la superfície reactiva a mesura que la concentració de C inorgànic total a l'aigua d'entrada augmenta. El model del coeficient de partició no pot tenir en compte aquests canvis en les condicions ambientals, fet que, com es pot observar en les anteriors figures, pot suposar canvis en la concentració d'antimoni a la dissolució molt significatius.

Per exemple, en la simulació de la Figura 5-8, la diferència en la concentració d'antimoni a la fase aquosa entre la dissolució amb una concentració de carboni inorgànic més baixa a la fase aquosa ($[\text{C}]_{\text{tot}} = 3.98 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i la concentració més alta ($[\text{C}]_{\text{tot}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) arriba a ser gairebé del doble. Això pot implicar, tal i com s'ha mencionat anteriorment, diferències significatives entre la dosi real i les prediccions del model, portant a conclusions errònies en el càlcul del risc que poden suposar decisions incorrectes en la gestió del sòl.

Finalment, s'han realitzat simulacions amb la composició de l'aigua d'entrada de la Taula 5-12 però variant el pH de la dissolució. La Figura 5-9 mostra els resultats considerant només l'adsorció de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$.

Com es pot observar, tot i que el pH de l'aigua d'entrada només s'ha variat 0.7 unitats, la concentració final a la sortida varia gairebé un ordre de magnitud. Com es va constatar en els experiments del capítol anterior i tal i com preveu el model de complexació superficial, l'adsorció en aquest cas es veu més afavorida a mesura que disminueix el pH de la dissolució. Això és degut, tal i com es menciona en el capítol anterior, a les propietats àcid-base dels sites disponibles per a la sorció. En aquest cas, si s'hagués utilitzat el model del coeficient de partició amb un valor de K_d experimental, els canvis en el pH de l'aigua d'entrada no s'haurien tingut en compte pel model i les prediccions haurien estat gairebé idèntiques, implicant un càlcul del risc associat a la presència d'antimoni superior al real.

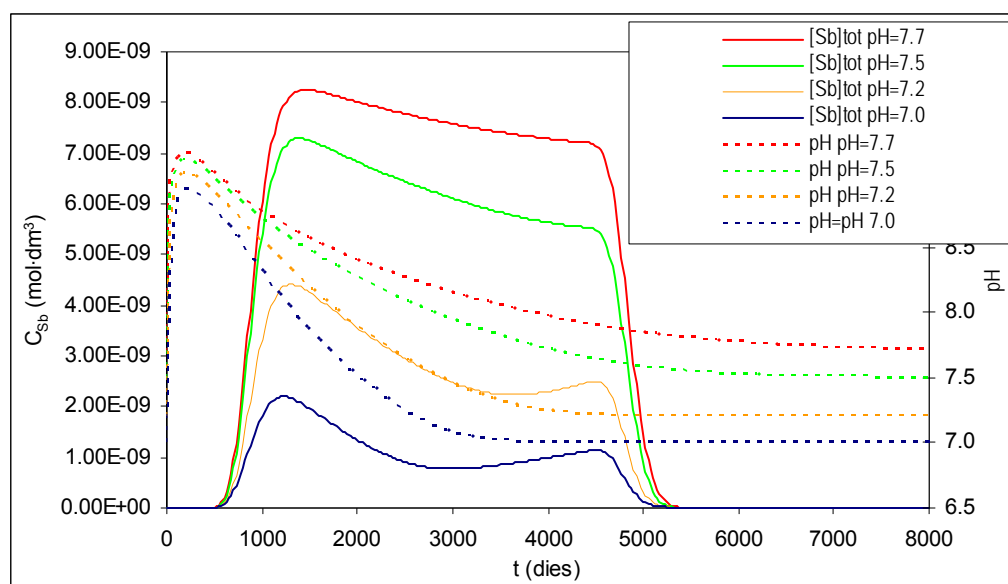
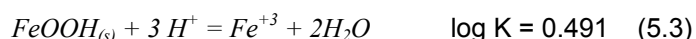


Figura 5-9. Prediccions de la simulació geoquímica de la concentració d'antimoni total en el node A a diferents pH de l'aigua d'entrada. S'ha utilitzat el model de complexació superficial DLM per a l'adsorció de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ en goetita.

La Figura 5-10 mostra els resultats de les mateixes simulacions, però incorporant l'adsorció de $\text{Sb}(\text{OH})_3$.

Un altre cop, la concentració a la fase aquosa predita pel model és molt inferior que en el cas d'incorporar només el complex superficial de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. Tot i això, el comportament és contrari a l'observat anteriorment. En aquest cas com més baix és el pH de la dissolució, més alta és la concentració a l'aigua del node A, implicant una menor retenció, entrant en joc la dissolució de goetita segons la reacció:



Com més àcid és el pH de l'aigua d'entrada, més afavorida es veu la dissolució del mineral i, per tant menys sites disponibles queden per a la retenció d'antimoni. Com que ara, el nombre de mol·lecules disponibles per a ser adsorbides és molt més gran, la relació entre els sites lliures i els sites disponibles és molt menor i qualsevol canvi en el nombre total de sites influencia considerablement la retenció del contaminant.

Si s'hagués utilitzat un model empíric de sorció, no solament no s'hagués pogut tenir en compte l'adsorció separada de les diferents espècies d'antimoni, sinó que els canvis en el pH no haguessin influenciat ni en el grau de sorció, ni en la dissolució de la goetita, mantenint constants el nombre total de sites a totes les simulacions i, per tant, predint concentracions a la fase aquosa molt similars.

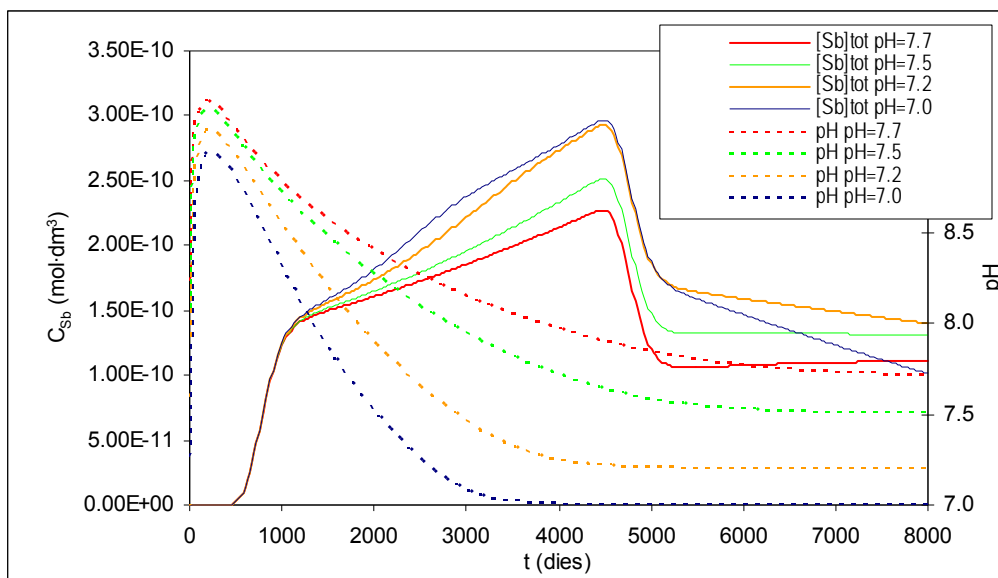


Figura 5-10. Prediccions de la simulació geoquímica de la concentració d'antimoni total en el node A a diferents pH de l'aigua d'entrada. S'ha utilitzat el model de complexació superficial DLM per a l'adsorció de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ i $\text{Sb}(\text{OH})_3$ en goetita.

Tot i que s'ha posat en evidència les mancances dels models empírics de sorció, tals com la isoterma de Freundlich o el coeficient de partició, el desenvolupament de models de complexació superficial per a la predicció de la mobilitat de contaminants, implica una profunda investigació dels mecanismes implicats i de totes les fases minerals i espècies químiques involucrades en el sistema. Pocs són els estudis presents a la bibliografia que segueixen el concepte de l'additivitat de components descrit en capítol 3 per predir la mobilitat de contaminants en medis naturals [p.e. 41,42,43]. En canvi, la necessitat d'estudiar el comportament i mobilitat dels elements traça en el medi, ha afavorit la utilització de l'aproximació de composició generalitzada, que utilitza models empírics més senzills. A l'hora d'aplicar aquest últim tipus d'aproximació per predir la mobilitat i el risc associat a la migració de contaminants en el medi natural, els resultats anteriors posen de manifest les mancances d'aquest tipus de models i la dificultat de fer grans extrapolacions respecte les condicions en què s'han desenvolupat.

5.5 Conclusions

En aquest capítol s'ha utilitzat les metodologies d'anàlisi del risc per calcular la concentració màxima d'elements traça admissible en el sòl. En un segon apartat, s'ha estudiat la sensibilitat dels models de sorció per a predir la mobilitat d'elements traça en sistemes naturals i les implicacions en els models d'anàlisi de risc.

Pel cas dels elements traça amb efectes sistèmics sobre la salut, s'ha calculat el valor màxim admissible en el sòl que, considerant totes les vies d'exposició, implica un risc unitari. En el cas dels efectes cancerígens, s'ha considerat una taxa màxima de sobrerisc de 10^{-5} .

S'ha definit dos escenaris conceptuals diferents. En l'escenari residencial amb horta, s'ha considerat l'exposició d'un infant i d'un adult als elements traça presents en el sòl a través de la ingestió de sòl, el contacte dèrmic, la inhalació de partícules suspeses i el consum de vegetals conreats en el sòl contaminat. En el cas del mercuri, també s'ha considerat la dosi rebuda a través de la inhalació de partícules del sòl.

El segon escenari defineix una explotació agrícola i ramadera que inclou dos receptors adults i considera la ingestió de carn i llet de ramat criat en el sòl i la ingestió de vegetals conreats en aquest.

En general, l'exposició al contaminant per la ingestió directa de sòl, és la via d'exposició més sensible, presentant els valors més restrictius per al primer escenari. Si es considera risc cancerígen, el valor s'ha de ser més restrictiu que pels efectes sistèmics. En el segon escenari les vies d'exposició que consideren la ingesta de carn i vegetals presenten els valors més restrictius.

Els valors màxims de concentració d'elements traça admissibles en el sòl calculats són, amb l'excepció de l'As, inferiors als valors de fons i referència calculats en el capítol 2. Tot i que la concentració natural d'As en el sòl pot superar el valor màxim admissible en els escenaris considerats, els estudis presents a la literatura estimen que la dosi provinent del sòl és molt inferior a la rebuda per d'altres vies com la dieta o l'aigua.

Pel que fa referència al segon apartat, s'ha definit un model conceptual de transport per a observar el comportament dels diferents models de sorció-desorció desenvolupats en els capítols anteriors.

S'ha simulat la sorció i desorció d'antimoni en un sòl amb un 5 % de goetita i una composició en la fase aquosa real i constant. Els resultats mostren que, tot i que els valors de K_d presents a la literatura engloben els resultats obtinguts en el capítol 3, aquests no poden simular la superfície reactiva considerada i són insensibles a canvis en la composició de la dissolució. Aquest fet pot derivar en conclusions errònies sobre la mobilitat dels contaminants en el sòl i el seu risc associat que poden implicar enormes costos econòmics i socials deguts a la presa de decisions incorrectes.

Els models de complexació superficial permeten descriure el comportament del sistema davant canvis en les condicions ambientals. Tot i això, la complexitat dels sistemes naturals en dificulta la seva derivació i aplicació afavorint l'aplicació de models empírics.

5.6 Referències

1. Ingurumen Jarduketarako Sozietate Publikoa (IHOBE). *Investigación de la Contaminación de Suelos en la Comunidad Autónoma del País Vasco: valores Indicativos de evaluación (VIE-A, VIE-B, VIE-C) para la investigación de la contaminación del suelo*. 1998: Bilbao.
2. Ministerio de Medio Ambiente. *Metodología para el desarrollo de los niveles genéricos de referencia*. 2001, Ministerio de Medio Ambiente,; Madrid.
3. World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality. Second Edition, Volume 2 - Health Criteria and Other Supporting Information*. . 1998, World Health Organization: Geneva.
4. Parliament, E. *Decision No 1600/2002/EC of the European Parliament and of the Council of 22 July 2002 laying down the Sixth Community Environment Action Programme*. 2002.
5. Ministerio de la Presidencia. *REAL DECRETO 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados*. 2005, BOE.
6. Ingurumen Jarduketarako Sozietate Publikoa (IHOBE). *Investigación en la contaminación del suelo en la comunidad autónoma del País Vasco*. 1993.
7. Consejería de Medio Ambiente. *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, Junta de Andalucía.
8. Busquet, E. *Elaboració dels Criteris de Qualitat del Sòl a Catalunya*. 1997, Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient, Junta de Residus.
9. Cortés, A. *Estudi sobre els valors de fons dels sòls situats en l'àmbit industrial de Catalunya*. 1995, Junta de Residus. Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya.
10. Carlon, C., M. Dalla Valle, and A. Marcomini. *Regression models to predict water-soil heavy metals partition coefficients in risk assessment studies*. Environmental Pollution, 2004. **127**(1): p. 109-115.
11. Allison, J.D. and T.L. Allison. *Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste*. 2005, U.S. Environmental Protection Agency: Washington.
12. Lagrega, M.D., P.L. Buckingham, and J.C. Evans. *Gestión de Residuos Tóxicos. Tratamiento, Eliminación y Recuperación de Suelos*. 1996, Madrid: McGraw-Hill.
13. European Commission. *Technical Guidance Document in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances*. 1996: Luxemburg.
14. U.S Environmental Protection Agency. *Risk Assessment Information System (RAIS)*. 2005.
15. U.S Environmental Protection Agency. *Health Effects Assessment Summary Tables*. 2005.
16. Watts, R.J. *Hazardous Wastes: Sources, Pathways, Receptors*. 1998: John Wiley and Sons.
17. Adriano, D.C. *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*. 2001, New York: Springer.

18. Environmental Criteria and Assessment Office. *Methods for Derivation fo Inhalation Reference Concentrations and Application of Inhalation Dosimetry*. 1994, U.S. Environmental Protection Agency: North Carolina.
19. U.S Environmental Protection Agency. *Soil screening guidance: User's guide*. 1996, Office of solid waste and emergency response. U.S. Environmental Protection Agency: Washington.
20. U.S Environmental Protection Agency. *Supplemental guidance for developing soil screenig levels for Superfund Sites*. 2001, Office of Solid Waste and Emergency Response. U.S. Environmental Protection Agency: Washington.
21. Cowherd, C., G. Muleski, P. Engelhart, and D. Gillette. *Rapid Assessment of Exposure to Particulate Emissions from Surface Contamination*. 1985, U.S. Environmental Protection Agency: Washington.
22. Ferguson, C., D. Darmendrail, K. Freier, B.K. Jensen, A. Urzelai, and J. Vegetr. *Risk Assessment for Contaminated Sites in Europe. Vol I: Scientific Basis*. 1998, Nottingham: LQM Press.
23. Jury, W.A., D. Russo, G. Streile, and H. Elabd. *Evaluation of Volatilization by Organic-Chemicals Residing Below the Soil Surface*. *Water Resources Research*, 1990. **26**(1): p. 13-20.
24. U.S Environmental Protection Agency. *Soil screening guidance: Technical Background Document*. 1996, Office of solid waste and emergency response. U.S. Environmental Protection Agency: Washington.
25. Marti, V., M. Rovira, X. Martinez, J. De Pablo, and M. Calderer. *Nivells genèrics de referència per als metalls i els elements traça en sòls a Catalunya*. . 2005, Àrea de Tecnologia Ambiental. CTM - Centre Tecnològic.
26. Johnson, P.C. and R.A. Ettinger. *Heuristic Model for Predicting the Intrusion Rate of Contaminant Vapors into Buildings*. *Environmental Science & Technology*, 1991. **25**(8): p. 1445-1452.
27. Audet, P. and C. Charest. *Heavy metal phytoremediation from a meta-analytical perspective*. *Environmental Pollution*, 2007. **147**(1): p. 231-237.
28. Zhao, F.J., M.L. Adams, C. Dumont, S.P. McGrath, A.M. Chaudri, F.A. Nicholson, B.J. Chambers, and A.H. Sinclair. *Factors affecting the concentrations of lead in British wheat and barley grain*. *Environmental Pollution*, 2004. **131**(3): p. 461-468.
29. Sociedad Pública de Gestión Ambiental del País Basc (IHOBE). *Arriskugest*. 2004. p. Sociedad Pública de Gestión Ambiental del País Basc (IHOBE).
30. Baes, C.F., R.D. Sharp, A.L. Sjoreen, and R.W. Shor. *A Review and Analysis of Parametres for Assessing Transport of Environmentally Released Radionucleides fro Assessing Transport of Environmentally Released Radionucleides through Agriculture*. 1984, Oak Ridge National Lab Report.
31. Tsuji, J.S., L.J. Yost, L.M. Barra, C.G. Scrafford, and P.J. Mink. *Use of background inorganic arsenic exposures to provide perspective on risk assessment results*. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2007. **48**(1): p. 59-68.

32. Meacher, D.M., D.B. Menzel, M.D. Dillencourt, L.F. Bic, R.A. Schoof, L.J. Yost, J.C. Eickhoff, and C.H. Farr. *Estimation of Multimedia Inorganic Arsenic Intake in the U.S. Population*. Human and Ecological Risk Assessment, 2002. **8**(7): p. 1697 - 1721.
33. Parkhurst, D.L., K.L. Kipp, P. Engesgaard, and S.R. Charlton. *PHAST. A Program for Simulating Ground-Water Flow, Solute Transport, and Multicomponent Geochemical Reactions* 2007.
34. Leuz, A.K., H. Monch, and C.A. Johnson. *Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(23): p. 7277-7282.
35. Parkhurst, D.L. and C.A.J. Appelo. *PHREEQC. A hydrogeochemical transport model*. 2007.
36. Dzombak, D. and F. Morel. *Surface complexation modeling*. 1990: John Wiley and Sons.
37. Allison, J.D., D.S. Brown, and K.J. Novo-Gradac. *MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems*. 1991, Environmental Research Laboratory: Athens, Georgia.
38. Filella, M. and P.M. May. *Computer simulation of the low-molecular-weight inorganic species distribution of antimony(III) and antimony(V) in natural waters*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003. **67**(21): p. 4013-4031.
39. Grivé, M. *The linkage between uranium, iron and carbon cycling. Processes at interfaces: Evidences from combined solution chemical and spectroscopic studies*. , in *Departament d'Enginyeria Química*. 2005, Universitat Politècnica de Catalunya: Barcelona.
40. Watkins, R., D. Weiss, W. Dubbin, K. Peel, B. Coles, and T. Arnold. *Investigations into the kinetics and thermodynamics of Sb(III) adsorption on goethite (alpha-FeOOH)*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **303**(2): p. 639-646.
41. Schröder, T.J., T. Hiemstra, J.P.M. Vink, and S.E.A.T.M.V.d. Zee. *Modeling of the solid-solution partitioning of heavy metals and arsenic in embanked flood plain soils of the rivers rhine and meuse*. Environmental Science and Technology, 2005. **39**: p. 7176-7184.
42. Tipping, E., J. Rieuwerts, G. Pan, M.R. Ashmore, S. Lofts, M.T.R. Hill, M.E. Farago, and I. Thornton. *The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales*. Environmental Pollution, 2003. **125**: p. 213-225.
43. Wang, F., J. Chen, and W. Forsling. *Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model*. Environmental Science and Technology, 1997. **31**: p. 1109--1115.

5 Indicadors de risc per a la salut humana associat a la presència d'elements traça en el sòl. Implicacions dels models de transport en el càlcul del risc.

5.1 Introducció

Actualment, la correcta gestió del sòl, representa una tasca amb clares conseqüències sobre les tres dimensions de la sostenibilitat: l'ambiental, la social i l'econòmica. Des del punt de vista ambiental, els sòls contaminats representen un risc potencial per a la salut humana i els ecosistemes i, tot i que sovint es considera confinat, és una font potencial de contaminants cap a d'altres compartiments ambientals més sensibles i difícils de recuperar com poden ser les aigües subterrànies. Des del punt de vista econòmic i social, els costos associats a la prevenció, control i, sobretot, recuperació poden arribar a ser molt importants si la gestió del sòl no es realitza de forma correcta. A part, la naturalesa majoritàriament privada dels sòls, en dificulta enormement l'aplicació de normatives i regulacions.

La definició de criteris de qualitat (CQS) és una eina fonamental per a la correcta gestió del sòl. Genèricament, els CQS són valors líndiar utilitzats per determinar si la concentració d'una determinada substància o grup de substàncies en el sòl pot suposar un risc per a la salut humana o els ecosistemes i, en conseqüència, es necessiten dur a terme accions correctores.

El desenvolupament d'aquests CQS implica, necessàriament, una etapa d'identificació i quantificació del risc potencial associat a la presència de contaminants en el sòl. Les metodologies d'anàlisi del risc combinen informació sobre els nivells d'exposició i els efectes esperats per establir la probabilitat d'aparició d'efectes adversos o bé, en el cas invers, per calcular el nivell màxim d'un o varis contaminants en el sòl lligats a un nivell de risc preestablert [1-3].

La menció específica del sòl com a àmbit prioritari d'actuació en el camp de naturalesa i biodiversitat en el 6è Pla d'Accions Ambientals de la Unió Europea [4], ha afavorit el desenvolupament i actualització, per part de la majoria d'Estats Membres, de les estratègies per a l'evaluació i control dels sòls contaminats. En aquest sentit, l'Estat Espanyol va adoptar una regulació específica per a l'anàlisi i gestió dels sòls contaminats, el Reial Decret 9/2005 [5]. Aquest, tot i que centrat en contaminants orgànics, ofereix un marc regulatori, basat en l'anàlisi del risc, per a l'establiment de CQS en el cas d'elements traça i substàncies presents en el medi de forma natural, a partir dels anomenats nivells genèrics de referència (NGR) per a cada Comunitat Autònoma.

En aquest marc autonòmic, diverses comunitats de l'estat espanyol ja disposen de CQS propis per a la correcta gestió del sòl [1,6,7]. A Catalunya, prèviament a l'aparició del Reial Decret 9/2005,

l'Agència de Residus del Departament de Medi Ambient de la Generalitat va realitzar un estudi que tenia com a objectiu l'elaboració dels criteris provisionals de qualitat dels sòls (CPQS) [8]. Tot i que d'aquests valors no se'n va desprendre cap marc legal a Catalunya, han esdevingut durant anys l'únic marc de referència tècnic per a la gestió de la contaminació del sòl.

Aquests CPQS es van derivar utilitzant metodologies d'anàlisi de risc i a partir dels valors de fons i referència per a elements traça en sòls de Catalunya desenvolupats per Cortés [9] que, tal i com s'esmenta en el segon capítol, es van determinar a partir d'un mostreig de sòls representatiu de les zones industrialitzades de Catalunya..

Pel que fa referència als usos del sòl, l'estudi contempla dos escenaris: ús industrial i ús no industrial. Referint-se a aquest últim escenari, el document recomana identificar l'ús concret i caracteritzar el risc en cada situació mitjançant estudis específics. En l'estudi també es van tenir en compte aspectes relacionats amb la protecció dels aqüífers comparant els estàndards d'altres països amb valors obtinguts en utilitzar programes de modelització del transport de contaminants. Aquests últims correlacionaven la concentració del contaminant en el sòl amb la de les aigües subterrànies, tot i utilitzant les nombroses dades de les condicions meteorològiques, geològiques i hidrogeològiques d'un cas escollit com a representatiu de tota Catalunya.

Aquest últim aspecte, posa de manifest la necessitat d'una correcta predicció de la mobilitat de contaminants entre els diferents compartiments ambientals. Els factors de transferència entre diferents fases, són un dels paràmetres amb més influència i més incertesa en els models d'anàlisi de risc durant el càlcul dels CQS. Entre aquests, la quantificació de la transferència sòl-aigua, és de gran importància per a la caracterització del risc per a la salut humana associat a la presència d'elements traça en aigua destinada al consum, ja que: a) aquests solen tenir toxicitats elevades, b) són presents en el sòl a concentracions elevades, c) l'aigua és un compartiment ambiental molt sensible i d) conforma la via d'exposició a contaminants més important.

La mobilitat d'un contaminant en el sòl correspon a la capacitat del contaminant de ser transportat en la fase aquosa mitjançant processos advection i difusius. Per tant, la descripció de la mobilitat d'un contaminant en el medi sòl-aigua pot ser descrit mitjançant dos passos, els processos de sorció-desorció i els processos de transport [10].

Tal i com s'ha esmentat en els anteriors capítols, la literatura científica presenta dues vies d'aproximació per a la predicció de la mobilitat de contaminants en el sòl: la composició generalitzada (CG) i l'additivitat de components (CA). La primera ha estat àmpliament utilitzada en les metodologies d'anàlisi de risc [11, 12] per a la predicció de la mobilitat de contaminants en el sòl i relaciona, sense definir cap mecanisme químic específic, la concentració a la fase aquosa i la concentració a la corresponent fase sòlida en equilibri. La seva aplicació en el càlcul del risc associat a la presència de contaminants, consisteix en la utilització dels anomenats coeficients de partició o distribució (K_d), que

es defineixen com la relació a l'equilibri entre la quantitat d'element traça adsorbit a la fase sòlida (expressat en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) i la concentració dissolta a la fase líquida (en $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Al dependre de l'entorn geoquímic, i degut a l'enorme variabilitat d'aquest últim, els valors de K_d presents a la literatura mostren una gran dispersió de valors en rangs que poden englobar varis ordres de magnitud. D'altra banda, tot i que les mesures experimentals d'aquests valors són més precises i altament recomenades en estudis d'emplaçaments específics, sovint s'utilitzen valors bibliogràfics en etapes preliminars per estalviar temps i diners. Aquesta aproximació acostuma a ser conservativa i, els valors escollits, solen ser els més baixos (alta mobilitat) descrits en la literatura. Aquesta aproximació sol derivar en preses de decisions sobredimensionades que impliquen grans alteracions del medi i costos elevats. Però també pot portar a una incorrecta predicció de la acumulació del contaminant en el medi que, al seu temps, pot implicar conseqüències negatives.

La utilització de valors específics, derivats d'estudis experimentals, del coeficient de partició per a sistemes concrets, tot i que preferible a l'aplicació de valors bibliogràfics, també pot portar a conclusions errònies quan les condicions reals varien respecte les experimentals ja que, tal i com s'esmenta prèviament, els models empírics com el del coeficient de distribució no es basen en un mecanisme químic concret i no són extrapolables.

5.2 Objectius

En el present capítol, es pretén aplicar la metodologia d'anàlisi de risc per al càlcul de la concentració màxima admissible en el sòl protectora per a la salut humana de 18 elements traça (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr(III), Cr(VI), Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sb, Sn, Tl, V i Zn) considerant dos escenaris conceptuals. No es pretén desenvolupar criteris de qualitat del sòl ja que el desenvolupament d'aquests implica una sèrie de refinaments posteriors que queden fora de l'abast d'aquest estudi.

En una segona part, es compara la validesa del model del coeficient de partició i d'un model de complexació superficial per a la predicció de la mobilitat i transferència de contaminants en sistemes sòl-aigua i les seves implicacions en les metodologies d'anàlisi de risc. Mitjançant un escenari de transport teòric, s'estudia la resposta d'ambdós models davant canvis en la composició de la solució inicial.

5.3 Càlcul de les concentracions màximes admissibles en el sòl.

5.3.1 Materials i Mètodes

5.3.1.1. Metodologia genèrica d'anàlisi del risc

Essencialment, els procediments per a l'avaluació del risc per a la salut humana d'una substància consisteixen en comparar els nivells d'exposició als quals està exposada la població amb els nivells que no impliquen efectes toxicològics.

Aquest procés sol dividir-se en diverses etapes que impliquen [13]:

- 1) Anàlisi dels efectes. Identificació del perill, és a dir, els efectes adversos sobre la salut humana que pot implicar una substància i l'estimació de la relació entre la dosi, o nivell d'exposició a una substància, i la incidència i severitat de l'efecte.
- 2) Anàlisi de l'exposició. Estimació de les concentracions/dosis a les quals les poblacions d'estudi o compartiments ambientals poden estar exposades
- 3) Caracterització del risc. Estimació de la incidència i severitat dels efectes adversos que poden ocórrer sobre les poblacions d'estudi o els compartiments ambientals degut a l'exposició a una substància.

Aplicada a l'anàlisi del risc per a la salut humana dels elements traça en sòls, la primera etapa consisteix en identificar, a partir de la literatura disponible, els efectes negatius de cada element sobre la salut humana. Aquests efectes es divideixen en sistèmics, és a dir efectes adversos sobre el funcionament normal de l'organisme, o cancerígens. El càlcul del risc associat a aquests dos tipus d'efectes és sensiblement diferent. En el cas dels efectes sistèmics, la toxicitat inherent a les substàncies químiques no cancerígenes es basa en el concepte de llindar. La relació dosi-resposta associada a aquest tipus de substàncies es caracteritza per un llindar per sota del qual no s'observen efectes adversos. En el cas de les substàncies cancerígenes, s'assumeix que l'exposició a una sola mol·lècula d'una substància genotòxica pot donar peu a un procés cancerígen. La probabilitat de desenvolupar càncer esdevé directament proporcional a la dosi o concentració d'exposició. Aquest tipus d'efectes no presenten un valor llindar i, per tant, la corba dosi-resposta és asimptòtica a la incidència 0. Al no existir valors llindar, no es presenten nivells de risc zero i es treballa amb nivells acceptables.

A la segona etapa, es defineix un model conceptual que inclou la definició de la població i les vies d'exposició. A partir de les propietats de les substàncies i del medi es defineixen uns models de transferència de contaminants que permeten quantificar el pas dels elements presents al sòl al receptor a partir de les diferents vies d'exposició.

Finalment, es caracteritza el risc associat a les concentracions definides en l'etapa anterior comparant els valors de dosi obtinguts amb els valors d'efectes sobre la salut humana dels valors de concentració publicats a la literatura.

En el cas de la derivació de CQS, el procés s'inverteix i es considera un risc admissible a partir del qual es deriven les concentracions en el sòl màximes per a cada via d'exposició. Finalment, aquestes concentracions màximes per a cada via s'interpolen per obtenir el valor màxim admissible en el sòl.

5.3.1.2. Anàlisi dels efectes

L'anàlisi de toxicitat descriu de forma qualitativa i quantitativa els efectes i mecanismes segons els quals els compostos i elements químics poden danyar el cos humà. Aquesta etapa consisteix, bàsicament, en la recerca de paràmetres de toxicitat apropiats pels elements considerats. Els paràmetres de toxicitat es deriven d'estudis epidemiològics, estudis ocupacionals, exposicions accidentals i estudis amb animals, i són valors reconeguts internacionalment per la comunitat científica. Existeixen diverses bases de dades de valors toxicològics per aplicar a estudis d'anàlisi de risc. En el present treball s'han utilitzat les següents bases de dades per ordre jeràrquic:

- Integrated Risk Information System (IRIS) [14].
- Health Effects Assessment Summary Tables (HEAST) [15].
- Organització Mundial de la Salut (OMS) [3].

Cal distingir dos tipus de metodologies per avaluar la toxicitat dels elements en funció del tipus d'efectes sobre la salut humana a considerar. Els efectes perjudicials, excloent el càncer, sobre la salut humana com a conseqüència d'una exposició crònica o sub-crònica s'anomenen sistèmics. La quantificació de la toxicitat pels efectes no cancerígens es basa en el concepte d'un llindar de dosi per sota del qual no s'han observat efectes sobre la salut humana. El mecanisme es pot entendre en una base mol·lecular com a milions de receptors biomol·leculars disponibles per a una funció orgànica determinada i l'enllaç d'una substància tòxica a un determinat nombre d'aquests receptors sense produir efectes mesurables. Així doncs, es defineixen dosis de referència per cada via d'exposició per sota de les quals no hi ha evidències d'efectes adversos sobre la salut humana. D'aquesta manera es defineix el quocient de risc objectiu (*THQ*) com el quocient entre la dosi rebuda i la dosi de referència. En el present capítol, s'ha calculat les concentracions màximes en el sòl que deriven en valors de *THQ* iguals o inferiors a 1.

L'avaluació dels efectes carcinogènics es duu a terme mitjançant estudis amb animals. El fonament per lligar dades derivades d'aquests estudis amb els efectes sobre els humans és la suposició que una mol·lècula pot iniciar el càncer, és a dir, no hi ha valor llindar per sota del qual la probabilitat de que es desenvolupi càncer sigui zero. En aquest cas s'utilitzen els anomenats factors de potència carcinogènica (*CPF*) que són la pendent de les corbes dosis-resposta a exposicions baixes. Aquestes

corbes relacionen la dosi de la substància a considerar amb la probabilitat lligada a l'aparició de tumors. Així, es calcula la dosi a partir de la taxa de sobrerisc acceptable de tumors. En el cas d'aquest estudi s'ha considerat una taxa de sobrerisc (TR) de 10^{-5} respecte la incidència espontània habitual. És a dir, per al càlcul del valor màxim admissible en el sòl, s'ha considerat la dosi que provoca un excés de incidència de càncer del 0.001% respecte a la incidència en individus no exposats al contaminant [16].

Per cada element traça i via d'exposició considerada s'ha escollit una dosi de referència i un factor de potència cancerígena. Per a períodes d'exposició inferiors a 7 anys (exposició d'infants) s'han utilitzat valors subcrònics. En el cas de la via inhalatòria, el risc carcinogènic es caracteritza mitjançant el factor d'unitat de risc en l'aire (URF) que s'expressa en unitats inverses de concentració en aire en lloc d'unitats inverses de dosi.

La Taula 5-1 mostra els valors de referència crònics per via oral (RfD_o), inhalació (RfC) i contacte dèrmic (RfD_D), així com el valor de referència subcrònic per via oral ($SubRfD_o$). S'han exclòs diversos compostos específics de diferents elements traça degut a presentar toxicitats específiques i la poca probabilitat de trobar-los de forma natural. En el cas del Ni i el Hg, s'han agrupat les propietats toxicològiques dels metalls en forma elemental i de les sals inorgàniques per obtenir un valor únic representatiu de l'element. Tot i ser una pràctica acceptada, sempre es desitjable conèixer l'especiació de l'element per utilitzar el valor toxicològic adient. En el cas del Cr, degut a la gran diferència de toxicitat [17], s'han considerat de forma separada la toxicitat dels estats d'oxidació III i VI.

Taula 5-1. Valors de dosi de referència crònics i subcrònics per efectes sistèmics

	RfD_o (mg·kg ⁻¹ ·dia ⁻¹)	$SubRfD_o$ (mg·kg ⁻¹ ·dia ⁻¹)	RfC (mg·m ⁻³)	RfD_D (mg·kg ⁻¹ ·dia ⁻¹)
As	3.00E-04	3.00E-04	1.05E-03	1.23E-04
Ba	2.00E-01	7.00E-02	5.00E-04	1.40E-02
Be	2.00E-03	5.00E-03	2.00E-05	2.00E-05
Cd	1.00E-03	1.00E-03	3.50E-03	1.00E-05
Co	2.00E-02	2.00E-02	2.00E-05	1.60E-02
Cu	4.00E-02	4.00E-02	1.40E-01	1.20E-02
Cr(III)	1.50E+00	1.50E+00	5.25E+00	7.50E-03
Cr(VI)	3.00E-03	2.00E-02	1.00E-04	6.00E-05
Sn	6.00E-01	6.00E-01	2.10E+00	6.00E-02
Hg	3.00E-04	3.00E-04	3.00E-04	2.10E-05
Mo	5.00E-03	5.00E-03	1.75E-02	1.90E-03
Ni	2.00E-02	2.00E-02	7.00E-02	5.40E-03
Pb	3.50E-03	3.50E-03	1.23E-02	3.50E-03
Se	5.00E-03	5.00E-03	1.75E-02	2.20E-03
Sb	4.00E-04	2.00E-04	1.40E-03	8.00E-06
Tl	8.00E-05	9.00E-04	2.80E-04	1.60E-05
V	7.00E-03	7.00E-03	2.45E-02	7.00E-05
Zn	3.00E-01	3.00E-01	1.05E+00	6.00E-02

IRIS [14], HEAST [15], Interpolació de via oral, OMS [3]

Per al càlcul d'alguns valors, s'ha extrapolat la concentració de referència per inhalació a partir dels valors de via oral [18]. En el cas del Cd, s'ha escollit el valor d'ingestió via dieta per considerar-se més representatiu de la ingestió de sòl. Pel Tl s'han escollit els valors del sulfat aplicant criteris conservadors.

La Taula 5-2 mostra els factors de potència per via oral (SF_o) i dèrmica (SF_D). Pel què fa referència als URF només s'ha obtingut per interpolació el valor en el cas de l'As.

Taula 5-2. Valors de factors de potència i factor de risc en aire pels elements que presenten efectes carcinogènics [14].

	SF_o (mg ⁻¹ ·kg·dia)	URF (mg ⁻¹ ·m ³)	SF_D (mg ⁻¹ ·kg·dia)
As	1.50E+00	4.30E+00	3.66E+00
Be		2.40E+00	
Cd		1.80E+00	
Co		2.80E+00	
Cr(VI)		1.20E+01	
Ni		2.40E-01	

5.3.1.3. Anàlisi de l'exposició

En aquest apartat es defineixen els models conceptuals per avaluar el risc associat a la presència d'elements traça en el sòl. A cada model conceptual es defineix el receptor, la magnitud, freqüència, duració i rutes d'exposició. Per descriure el pas de l'element des de la font de contaminació fins al receptor s'ha d'avaluar el transport de l'element a través del medi i el contacte amb el receptor.

Els escenaris desenvolupats són dos. El primer, anomenat escenari residencial amb horta, considera l'exposició d'un receptor que entra en contacte amb l'element traça a través de la ingestió de sòl, el contacte dèrmic amb el sòl i la inhalació de partícules de sòl i contaminants volatilitzats en l'aire. El cas de l'adult també es considera la ingestió d'un 30% del total de vegetals conreats en el sòl.

El segon escenari defineix una explotació agrícola i ramadera que inclou dos receptors adults i considera la ingestió de carn i llet de ramat criat en contacte amb el sòl i la ingestió de vegetals conreats en el sòl. Representa els efectes indirectes sobre la salut humana derivats de la comercialització de productes procedents de l'explotació agrícola i ramadera en sòl amb presència d'elements traça. En cap cas es considera el contacte directe amb el sòl.

5.3.1.3.1. Ingestió directa de sòl

La ingestió directa de sòl només s'ha considerat en l'escenari residencial amb horta. S'ha considerat la dosi rebuda per un receptor que evoluciona des de l'edat infantil fins a l'edat adulta. Entre els paràmetres necessaris per als càlculs, se suposa un pes corporal de 15 kg per infants (BW_{inf}) i 70 kg per adults (BW_{adu}) [13], un temps mitja exposició per substàncies cancerígenes (AT) i període d'exposició (ED) de 70 anys corresponent a l'expectativa mitjana de vida, freqüència d'exposició (EF) de 350 dies·any⁻¹ i bioaccessibilitat del 100% per via oral i inhalació. En aquest últim cas, tot i que una part del total de l'element que entra a l'organisme és excretat i per tant no té efectes adversos, s'ha considerat el cas conservador de què el 100% de dosi rebuda té efectes sobre la salut. S'ha considerat que durant l'etapa infantil ($ED_{inf} = 6$ anys), el receptor ingereix una mitjana de 200 mg sòl·dia⁻¹ (IR_{inf}). L'adult ingereix entre els 7 i els 30 anys ($ED_{adu} = 24$ anys) 100 mg sòl·dia⁻¹ (IR_{adu}). La suma d'ambdues dosis dóna el valor de dosi d'ingestió de sòl poderada (IF), que s'aplica només en el cas cancerígen [19,20]:

$$IF = \frac{IR_{inf} \cdot ED_{inf}}{BW_{inf}} + \frac{IR_{adu} \cdot ED_{adu}}{BW_{adu}} \quad (5.1)$$

En el cas sistèmic s'ha utilitzat l'expressió individual per l'infant i l'adult i s'ha escollit el valor més restrictiu d'ambdós utilitzant els valors subcrònics i crònics, respectivament.

El model d'exposició adoptat per aquesta via coincideix amb el proposat pel Ministerio de Medio Ambiente per desenvolupar els nivells genèrics de referència [2]. En el cas dels efectes sistèmics la concentració mínima en el sòl per cada element (C_{os}) que provoca efectes adversos sobre l'organisme es calcula [19,20]:

$$C_{os} = \frac{THQ \cdot RfD_o \cdot BW}{EF \cdot IR} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \cdot 10^6 (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (5.2)$$

En el cas d'elements amb propietats carcinogèniques el càlcul de la concentració de l'element (C_{oc}) en el sòl que implica una taxa de sobrerisc 10^{-5} de desenvolupar càncer derivat de l'exposició durant tota la vida [19,20]:

$$C_{oc} = \frac{TR \cdot AT}{SF_o \cdot EF \cdot IR} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \cdot 10^6 (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (5.3)$$

5.3.1.3.2. Inhalació de partícules de sòl

En el càlcul del risc associat a la inhalació de partícules, que només es considera en l'escenari residencial amb horta, cal relacionar la concentració en el sòl amb la concentració a les partícules presents a l'aire que el receptor inhala mitjançant el factor d'emissió de partícules (PEF). En el càlcul d'aquest factor hi ha tres paràmetres importants a tenir en compte: la presència del sòl en forma de partícules, la fracció de partícules respirable i els factors d'enriquiment de concentració d'elements a la part fina del sòl (f_e).

Després d'una revisió exhaustiva de les metodologies establertes pel càlcul del PEF [21,22] s'ha optat per escollir valors representatius de la fracció de les partícules en suspensió inferior a $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) i factors d'enriquiment de 5. El càlcul del PEF s'ha realitzat seguint la metodologia recomanada per la USEPA [19]:

$$PEF = \frac{1}{f_e (f_{ext} \cdot PA_{ext} + f_{int} \cdot PA_{int})} \cdot 10^6 (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (5.4)$$

On f_{ext} i f_{int} són les fraccions de temps en ambient exterior i interior i PA_{ext} i PA_{int} són els valors de concentració de partícules a l'aire interior i exterior.

En ambients exteriors s'ha considerat un valor PA_{ext} de $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Aquest valor és superior a la major concentració mitjana anual mesurada a Catalunya de PM_{10} per la Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica de Catalunya (XVPCA) durant el període 2002-2005. En ambients interiors

s'ha adoptat un valor PA_{int} de $0.01 PM_{10} \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ que equival al 10% de la concentració en ambients exteriors similar al valor entre 12 i 15% proposat per Ferguson et al. [22].

Segons la guia metodològica proposada per la Unió Europea [13], s'ha considerat que el receptor passa 8h dormint (volum d'aire inhalat $0.45 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$), 8h seient ($0.54 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) i 8h d'activitat lleugera a l'exterior ($0.54 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$), que correspon a un valor de f_{ext} i f_{int} de 0.67 i 0.33 respectivament. Finalment, el càlcul de la concentració mínima al sòl que provoca efectes adversos per la via inhalatòria (C_{IS}) segons l'escenari descrit es calcula [19,20]:

$$C_{IS} = \frac{THQ \cdot RfC \cdot PEF}{EF} \cdot 365 (\text{dies}\cdot\text{any}^{-1}) \quad (5.5)$$

En el cas d'elements traça amb evidència carcinogènica, la concentració en el sòl que implica una probabilitat de 10^{-5} de desenvolupar càncer (C_{IC}) [19,20]:

$$C_{IC} = \frac{TR \cdot AT \cdot PEF}{URF \cdot EF \cdot ED} \cdot 365 (\text{dies}\cdot\text{any}^{-1}) \quad (5.6)$$

5.3.1.3.3. Inhalació d'elements traça volàtils

Únicament en l'escenari residencial amb horta també s'ha considerat el risc associat a la inhalació d'elements volàtils presents al sòl. Tot i que dels elements considerats n'hi ha diversos que poden volatilitzar-se només s'ha considerat el Hg.

Per determinar la relació entre la concentració d'elements volàtils a l'aire i la concentració dels contaminants al sòl s'ha utilitzat l'aproximació del factor de volatilització (VF). Evidentment, la volatilització de substàncies presents en el sòl, és un procés que depèn de molts factors ambientals (temperatura, pressió, humitat, etc.) i la seva quantificació és complicada. Tot i això, el factor de volatilització és una aproximació semblant al coeficient de partició sòl-aigua per determinar la transferència d'elements traça a l'aigua.

S'ha considerat que el receptor està exposat a Hg volatilitzat, tant en ambients exteriors com en ambients interiors. El càlcul i els valors de VF és diferent en ambients exteriors i interiors i, per això, s'ha utilitzat un valor intermig ponderat pel temps que el receptor passa en cada ambient.

La concentració mínima en el sòl que provoca efectes sistèmics sobre la salut humana considerant la volatilització del contaminant (C_{Vols}) es pot calcular mitjançant [19,20]:

$$C_{VolS} = \frac{THQ \cdot RfC \cdot VF}{EF} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \quad (5.7)$$

Per al càlcul del factor de volatilització en ambients exteriors s'ha utilitzat el model proposat per Jury i col [23] i recomanat per la USEPA [24]. Els detalls del càlcul per determinar aquest factor es troben detallats en un estudi anterior [25]. En el cas de l'escenari residencial amb horta, també s'ha considerat la volatilització en ambients interiors. En aquest cas s'ha utilitzat el model de Johnson-Ettinger [26] implementat en el programari RISC-Workbench per al càlcul del valor de VF .

Com que el valor de VF depèn de la concentració de Hg en el sòl, s'ha efectuat un procés iteratiu partint d'una concentració hipotètica que permet calcular un valor VF i obtenir la concentració mínima en el sòl que implica risc sistèmic per a la salut humana. Seguidament, aquest valor s'ha integrat amb l'obtingut per d'altres vies per obtenir el valor de la concentració total, tal i com s'explica en l'apartat 5.3.2 i s'ha tornat a calcular el valor de VF . El procés s'ha repetit fins que el valor de la concentració total entre dues iteracions diferia menys d'un 1%.

5.3.1.3.4. Ingestió de plantes

Per calcular el risc derivat d'ingerir plantes que han assimilat els elements traça del sòl on s'han cultivat s'utilitza l'aproximació del factor de transferència sòl-planta que relaciona la concentració de contaminant a la planta amb la concentració en el sòl. Aquesta via d'exposició s'ha tingut en compte en els dos escenaris considerats.

Els mecanismes implicats en la transferència sòl-planta són molt complicats i específics de les condicions ambientals. La literatura és plena d'articles dedicats a l'estudi d'aquests mecanismes [27,28], però el coneixement dels processos que governen la transferència de metalls sòl-planta és encara limitat. En general, s'utilitzen els factors de bioacumulació que relacionen la concentració en el sòl amb la concentració en la planta o una part de la planta com pot ser les fulles (B_{fulla}) o les arrels (B_{arrels}). En el cas d'utilitzar els factors de bioacumulació per diverses parts de la planta, aquests s'han de ponderar per la fracció ingerida de cada part de la planta per donar el factor de transferència global sòl-planta (K_{s-p}). S'ha considerat que les fulles formen la meitat de l'ingestió de vegetals i les arrels l'altra meitat, de manera que K_{s-p} acaba sent el promig de B_{fulla} i B_{arrels} per al cas d'ingestió de vegetals.

En el present estudi s'han utilitzat els valors inclosos en la base de dades del programari Arriskugest de la Sociedad Pública de Gestión Ambiental del País Basc (IHOBE) i de la USEPA. La Taula 5-3 resumeix aquests valors.

Taula 5-3. Factors de bioacumulació i transferència sòl-planta

	B_{fulla} (kg sòl·kg fulla ⁻¹)	B_{arrel} (kg sòl·kg arrel ⁻¹)	K_{s-p} (kg sòl·kg vegetal ⁻¹)
As	4.00E-04	1.00E-04	2.50E-04
Ba	5.76E-02	2.43E-02	4.10E-02
Be			2.50E-03
Cd	2.90E-02	1.46E-02	2.18E-02
Co	5.80E-03	4.90E-03	5.35E-03
Cu	3.84E-02	1.62E-02	2.73E-02
Cr(III)	8.00E-04	3.20E-03	2.00E-03
Cr(VI)	8.00E-04	3.20E-03	2.00E-03
Sn			3.00E-01
Hg	1.40E-03	9.00E-03	5.20E-03
Mo	1.15E+00	4.86E-01	8.19E-01
Ni	2.38E-02	1.60E-03	1.27E-02
Pb	1.90E-03	3.00E-04	1.10E-03
Se			1.00E-02
Sb			1.00E-01
Tl			1.00E-03
V			1.40E-03
Zn	6.53E-02	8.60E-03	3.70E-02

RAIS [14], USEPA [24], IHOBE[29]

La concentració mínima en el sòl que provoca efectes sistèmics sobre la salut humana per ingestió de vegetals (C_{VS}) es calcula segons [19,20]:

$$C_{VS} = \frac{THQ \cdot RfD_o \cdot BW}{IV_i \cdot F_{VC} \cdot K_{S-P} \cdot EF} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \quad (5.8)$$

On la taxa d'ingestió total de vegetals (IV_i) s'ha fixat a 0.260 kg·dia⁻¹ i la fracció de vegetals ingerits provinents de sòl contaminat (F_{VC}) s'ha considerat 0.3 en l'escenari residencial amb horta i 1 en l'escenari agrícola i ramader .

Pel cas dels efectes cancerígens s'ha calculat la concentració en el sòl que implica una probabilitat de 10⁻⁵ de desenvolupar càncer degut a la ingestió de vegetals conreats en aquest sòl (C_{VC}) com [19,20]:

$$C_{VC} = \frac{TR \cdot AT \cdot BW}{IV_i \cdot F_{VC} \cdot K_{S-P} \cdot SF_o \cdot EF \cdot ED} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \quad (5.9)$$

5.3.1.3.5. Ingestió de carn

De forma anàloga al cas anterior, per avaluar el risc associat a la ingestió de carn d'animal que conté elements traça provinents del sòl on s'ha criat en l'escenari explotació agrícola, s'ha utilitzat l'aproximació del factor de transferència sòl-carn (K_{S-C}). Els valors es determinen a partir de la taxa d'ingestió de gespa (IR_{gespa}) i sòl ($IR_{sòl}$) per part del bestiar, el factor de bioacumulació sòl-gespa (B_{gespa}) i el factor de biotransferència (BTF_C) que quantifica la transferència d'element de la gespa ingerida a la carn. B_{gespa} s'ha escollit com el valor B_{fulla} (Taula 5-3) i com el valor K_{s-p} present a la literatura quan no s'ha trobat un valor de B_{fulla} específic. El càlcul de K_{S-C} es realitza [14]:

$$K_{S-C} = BTF_C \cdot [IR_{sòl} + IR_{gespa} \cdot B_{gespa}] \quad (5.10)$$

Seguint les recomanacions de IHOBE [6] i Baes et al. [30] s'ha considerat IR_{gespa} com a 67.6 kg gespa·dia⁻¹ i $IR_{sòl}$ com a 0.46 kg sòl·dia⁻¹. La Taula 5-4 recull els valors de BTF_C i B_{gespa} utilitzats així com els valors de K_{S-C} calculats (Taula 5-4):

Taula 5-4. Factors de bioacumulació d'elements traça en la carn, en gespa i factors de transferència sòl-carn utilitzats.

	BTF_C (dia· kg carn ⁻¹)	B_{gespa} (kg sòl· kg gespa ⁻¹)	K_{S-C} (kg sòl· kg carn ⁻¹)
As	2.00E-03	4.00E-04	9.74E-04
Ba	2.00E-04	5.76E-02	8.71E-04
Be	1.00E-03	2.50E-03	6.29E-04
Cd	4.00E-04	2.90E-02	9.68E-04
Co	1.00E-04	5.80E-03	8.52E-05
Cu	9.00E-03	3.84E-02	2.75E-02
Cr(III)	9.00E-03	8.00E-04	4.63E-03
Cr(VI)	9.00E-03	8.00E-04	4.63E-03
Hg	1.00E-02	1.40E-03	5.55E-03
Mo	1.00E-03	1.15E+00	7.82E-02
Ni	5.00E-03	2.38E-02	1.03E-02
Pb	4.00E-04	1.90E-03	2.35E-04
Sb	4.00E-05	1.00E-01	2.89E-04
Se	1.00E-01	1.00E-02	1.14E-01
Sn	1.00E-02	3.00E-01	2.07E-01
Tl	4.00E-02	1.00E-03	2.11E-02
V	2.50E-03	1.40E-03	1.39E-03
Zn	1.00E-01	6.53E-02	4.87E-01

RAIS [14], B_{fulla} , K_{s-p} (Taula 5-3)

La concentració mínima en el sòl que provoca efectes sistèmics derivat de la ingestió de carn procedent de bestiar criat en aquest sòl es calcula com [14]:

$$C_{CS} = \frac{THQ \cdot RfD_o \cdot BW}{IV_i \cdot F_{VC} \cdot K_{S-C} \cdot EF} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \quad (5.11)$$

On la taxa d'ingestió mitjana diària de carn per part del receptor (IC_i) s'ha considerat $0.301 \text{ kg} \cdot \text{dia}^{-1}$. Així mateix, s'ha considerat que tota la carn consumida prové de sòl contaminat ($F_{CC}=1$) [6,30].

En el cas d'efectes cancerígens [14]:

$$C_{CC} = \frac{TR \cdot AT \cdot BW}{IV_i \cdot F_{VC} \cdot K_{S-C} \cdot SF_0 \cdot EF \cdot ED} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \quad (5.12)$$

5.3.1.3.6. Ingestió de llet

De manera similar als dos casos anteriors, una part dels elements traça ingerits amb la dieta dels animals es pot transferir a la llet destinada al consum humà en l'escenari d'explotació agrícola. Per calcular el factor de transferència sòl-llet (K_{S-L}) s'ha utilitzat un model ànalog als casos anteriors:

$$K_{S-L} = BTF_L \cdot [IR_{sòl} + IR_{gespa} \cdot B_{gespa}] \quad (5.13)$$

En aquest cas, el factor de bioacumulació sòl-llet (BTF_L) s'ha obtingut de la base de dades RAIS [14] (Taula 5-5). Les concentracions mínimes que provoquen efectes sistèmics per aquesta via (C_{LS}) es calculen [14]:

$$C_{LS} = \frac{THQ \cdot RfD_o \cdot BW}{IL_i \cdot F_{VC} \cdot K_{S-L} \cdot EF} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \quad (5.14)$$

tenint en compte que el receptor consumeix $0.28 \text{ l} \cdot \text{dia}^{-1}$ (IL_i) i que tota prové de bestiar criat en sòl contaminat ($F_{LC} = 1$) [6,30]. La concentració associada a una taxa de sobrerisc de 10^{-5} de desenvolupar càncer (C_{LC}) es calcula [14]:

$$C_{LC} = \frac{TR \cdot AT \cdot BW}{IV_i \cdot F_{LC} \cdot K_{S-L} \cdot SF_0 \cdot EF \cdot ED} \cdot 365(\text{dies} \cdot \text{any}^{-1}) \quad (5.15)$$

Taula 5-5. Factors de bioacumulació i transferència sòl-llet.

	BTF_L (dia · llet ⁻¹)	K_{s-c} (kg sòl · llet ⁻¹)
As	6.00E-05	2.92E-05
Ba	4.80E-04	2.09E-03
Be	9.00E-07	5.66E-07
Cd	1.00E-03	2.42E-03
Co	7.00E-05	5.96E-05
Cu	1.50E-03	4.58E-03
Cr(III)	1.00E-05	5.14E-06
Cr(VI)	1.00E-05	5.14E-06
Hg	4.70E-04	2.61E-04
Mo	1.70E-03	1.33E-01
Ni	1.60E-02	3.31E-02
Pb	3.00E-04	1.77E-04
Sb	2.50E-05	2.84E-05
Se	1.00E-02	7.22E-02
Sn	1.00E-03	2.07E-02
Tl	2.00E-03	1.06E-03
V	2.00E-05	1.11E-05
Zn	1.00E-02	4.87E-02

RAIS [14]

5.3.2 Caracterització del risc objectiu

En el sentit clàssic, el risc es defineix com la probabilitat de patir un dany. Si el resultat advers és mesurable el risc es pot quantificar multiplicant la severitat del dany per la probabilitat de que aquest tingui lloc.

Seguint aquest raonament, en el cas d'efectes no cancerígens, es defineix l'índex de perill (HQ) com la relació entre la dosi rebuda (D_o) i la dosi de referència (RfD).

$$HQ = \frac{D_o}{RfD} \quad (5.16)$$

Així doncs es produeixen efectes adversos quan $HQ \geq 1$. En el cas d'exposicions a diferents processos que impliquin risc, considerant que els efectes de les diferents vies són additius, es pot calcular l'índex de perill total com un sumatori dels índex de perill individuals. Per al càlcul de CQS, tal i com s'explica en l'apartat 5.3.1.1, es considera un valor objectiu del l'índex de perill (THQ). D'aquesta manera s'ha calculat les concentracions màximes en el sòl que impliquen un valor de THQ igual a 1.

De la mateixa manera, el risc carcinogènic es defineix la probabilitat (P) de desenvolupar càncer. Aquest és proporcional a la dosi rebuda (D). Ambdós conceptes es relacionen mitjançant el factor de potència carcinogènica (SF):

$$P = D \cdot SF \quad (5.17)$$

En el present estudi, s'ha calculat la concentració en el sòl per cada via d'exposició que implica una taxa de sobrerrisc de desenvolupar càncer de 10^{-5} . Si considerem que els efectes de cada via són additius, podem calcular la probabilitat total de desenvolupar càncer com a la suma de les probabilitats individuals.

Sabent que, amb l'excepció de la inhalació de volàtils provinents del sòl, la dosi rebuda és proporcional a la concentració en el sòl es poden desenvolupar les equacions anteriors per obtenir la concentració en el sòl (C_i) que implica un risc unitari tenint en compte totes les vies d'exposició considerades [19,20]:

$$\frac{1}{C_i} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{C_i} \quad (5.18)$$

on C_i és la concentració que implica un risc unitari per cada via. Aquesta equació no es compleix si es té en compte la inhalació de volàtils provinents del sòl ja que el factor de volatilització depèn de la concentració en el sòl. Per això, per obtenir C_i en el cas del Hg, s'ha partit d'una concentració inicial en el sòl hipotètica i s'ha realitzat un procés iteratiu fins que la diferència entre C_i entre dues iteracions successives ha estat inferior a 1%.

5.3.3 Resultats

Les Taules 5-7, 5-8, 5-9 i 5-10 mostren els valors de concentracions màximes admissibles en el sòl per a efectes sistèmics i cancerígens en els diferents escenaris considerats.

Taula 5-6. Valors de concentracions màximes admissibles en el sòl considerant efectes sistèmics per ús residencial amb horta. Les concentracions per cada via corresponen a risc unitari individual i la concentració total a risc unitari considerant totes les vies. Totes les unitats en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

	Oral	Inhalació partícules	Inhalació vapor	Dèrmic	Ingestió vegetals	Total
<i>As</i>	2.35E+01	5.48E+03		7.39E+01	1.12E+03	1.75E+01
<i>Ba</i>	5.48E+03	2.61E+03		2.52E+05	4.57E+03	1.27E+03
<i>Be</i>	1.46E+03	1.04E+02		3.60E+02	7.49E+02	6.95E+01
<i>Cd</i>	7.82E+01	1.83E+04		1.80E+02	4.29E+01	2.40E+01
<i>Co</i>	1.56E+03	1.04E+02		2.88E+05	3.50E+03	9.51E+01
<i>Cu</i>	3.13E+03	7.30E+05		2.16E+05	1.37E+03	9.48E+02
<i>Cr(III)</i>	1.17E+05	2.74E+07		1.35E+05	7.02E+05	5.75E+04
<i>Cr(VI)</i>	2.19E+03	5.21E+02		1.08E+03	1.40E+03	2.49E+02
<i>Hg</i>	2.35E+01	1.56E+03	7.42E+00	3.79E+02	5.40E+01	5.02E+00
<i>Mo</i>	3.91E+02	9.13E+04		3.42E+04	5.71E+00	5.63E+00
<i>Ni</i>	1.56E+03	3.65E+05		9.73E+04	1.47E+03	7.51E+02
<i>Pb</i>	2.74E+02	6.39E+04		6.31E+04	2.98E+03	2.49E+02
<i>Sb</i>	1.56E+01	7.30E+03		1.44E+02	3.74E+01	1.02E+01
<i>Se</i>	3.91E+02	9.13E+04		3.97E+04	4.68E+01	4.17E+01
<i>Sn</i>	4.69E+04	1.10E+07		1.08E+06	1.87E+03	1.80E+03
<i>Tl</i>	5.84E+01	1.46E+03		2.88E+02	7.49E+01	2.89E+01
<i>V</i>	5.48E+02	1.28E+05		1.26E+03	4.68E+03	3.52E+02
<i>Zn</i>	2.35E+04	5.48E+06		1.08E+06	7.60E+03	5.70E+03

Taula 5-7. Valors de concentracions considerant efectes cancerígens per l'escenari residencial amb horta. Les concentracions per cada via corresponen a risc unitari individual i la concentració total a risc unitari considerant totes les vies. Totes les unitats en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

	Oral	Inhalació partícules	Dèrmic	Ingestió vegetals	Total
<i>As</i>	4.26E+00	2.83E+01	3.83E+00	5.82E+01	1.82E+00
<i>Be</i>		5.07E+01			5.07E+01
<i>Cd</i>		6.76E+01			6.76E+01
<i>Co</i>		4.35E+01			4.35E+01
<i>Cr(VI)</i>		1.01E+01			1.01E+01
<i>Ni</i>		5.07E+02			5.07E+02

Com es pot observar, en la majoria de casos els valors més restrictius en l'escenari residencial amb horta sempre apareixen en la via d'exposició oral. També cal destacar que, en els casos que s'ha considerat risc cancerígen, el valor derivat per aquesta via, amb l'excepció del Cd i el Ni, sol ser més restrictiu que el derivat considerant efectes sistèmics i, per tant, marcarà el valor final en el cas de derivar NGR.

Taula 5-8. Valors de concentracions considerant efectes sistèmics per l'escenari explotació agrícola. Les concentracions per cada via corresponen a risc unitari individual i la concentració total a risc unitari considerant totes les vies. Totes les unitats en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

	Ingestió vegetals	Ingestió carn	Ingestió llet	Total
<i>As</i>	3.37E+02	7.47E+01	2.68E+03	5.98E+01
<i>Ba</i>	1.37E+02	5.57E+04	2.50E+04	1.27E+03
<i>Be</i>	2.25E+02	7.71E+02	9.21E+05	1.74E+02
<i>Cd</i>	1.29E+01	2.51E+02	1.08E+02	1.10E+01
<i>Co</i>	1.05E+03	5.69E+04	8.74E+04	1.02E+03
<i>Cu</i>	4.11E+02	3.53E+02	2.28E+03	1.75E+02
<i>Cr(III)</i>	2.11E+05	7.86E+04	7.61E+07	5.72E+04
<i>Cr(VI)</i>	4.21E+02	1.57E+02	1.52E+05	1.14E+02
<i>Hg</i>	1.62E+01	1.31E+01	3.00E+02	7.08E+00
<i>Mo</i>	1.71E+00	1.55E+01	9.79E+00	1.33E+00
<i>Ni</i>	4.42E+02	4.69E+02	1.58E+02	9.31E+01
<i>Pb</i>	8.93E+02	3.61E+03	5.17E+03	6.29E+02
<i>Sb</i>	1.12E+01	2.13E+03	3.67E+03	1.11E+01
<i>Se</i>	1.40E+01	1.68E+00	1.81E+01	1.38E+00
<i>Sn</i>	5.62E+02	7.02E+02	7.54E+03	3.00E+02
<i>Tl</i>	2.25E+01	9.19E-01	1.98E+01	8.45E-01
<i>V</i>	1.40E+03	1.22E+03	1.65E+05	6.51E+02
<i>Zn</i>	2.28E+03	1.49E+02	1.60E+03	1.29E+02

Taula 5-9. Valors de concentracions considerant efectes cancerígens per l'escenari explotació agrícola. Les concentracions per cada via corresponen a risc unitari individual i la concentració total a risc unitari considerant totes les vies. Totes les unitats en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

	Ingestió vegetals	Ingestió carn	Ingestió llet	Total
<i>As</i>	1.75E+01	2.32E+04	1.39E+02	1.55E+01

En el cas de l'escenari explotació agrícola, la ingestió de vegetals en els casos de Ba, Be, Co, Mo, Pb, Sb i Sn marca el valor més restrictiu per als efectes sistèmics. Per l'As, Cu, Cr(III), Cr(VI), Hg, Se, Tl, V i Zn, és la ingestió de carn la via d'exposició més sensible. En l'únic element en què s'ha considerat risc sistèmic i risc cancerígen, l'As, també el risc cancerígen marca una concentració més restrictiva en el sòl.

Si comparem els valors obtinguts en ambdós escenaris amb els nivells de fons i referències calculats en el capítol 2 s'observa que, amb l'excepció del Cd, Cu, Mo, Se, Sn i Tl, els valors derivats per a l'ús residencial, són més restrictius que en el cas agrícola.

Taula 5-10. Nivells de fons i referència per a elements traça en sòls superficials de Catalunya i concentracions màximes admissibles en el sòl en els dos escenaris considerats. Totes les unitats en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

	Nivells de fons	Nivells de referència	Ús residencial	Ús agrícola
As	10.4	49.5	1.82	15.5
Ba	43.5	268.7	1270	1270
Be	1.28	3.81	50.7	174
Cd	0.261	0.570	24.0	11
Co	11.4	19.4	43.5	1020
Cr(III)			57200	57500
Cr(VI)			10.1	114
Cr_{tot}	21.6	71.0		
Cu	15.4	43.3	948	175
Hg	0.11	1.99	5.02	7.08
Mo	1.08	2.89	5.63	1.33
Ni	20.7	49.6	751	93.1
Pb	21.7	55.5	249	629
Sb	1.36	4.33	10.2	11.1
Se	0.417 ¹	0.417 ¹	41.7	1.38
Sn	2.79	6.08	1800	300
Tl	0.472	1.08	28.9	0.845
V	74.2	125.6	352	651
Zn	56.1	95.3	5700	129

¹Límit de detecció

D'altra banda, cal destacar que en la majoria dels casos, els nivells de fons i referència calculats en el capítol anterior són inferiors als valors màxims admissibles en els escenaris considerats. Només el cas de l'As, el valor derivat en l'escenari residencial és inferior, tant al valor de fons com al valor de referència proposat anteriorment.

Aquest fet ja és observat en estudis prèvis presents a la literatura. Tsuji i col. [31] calculen el risc associat a la ingesta de sòl en un escenari similar a l'ús residencial descrit en aquest estudi, i observen que utilitzant el valor de SF_o per a As de $1.5 \text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{dia})^{-1}$, la taxa de sobrerisc és superior a 10^{-4} . Tot i això, els autors també observen que la dosi diària d'arsènic associada a la dieta i al consum d'aigua és superior a la associada a la ingesta de sòl. Meacher i col. [32] utilitzen valors promig de la concentració d'arsènic en sòl entre 7.0 i $7.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ per calcular la ingesta total d'arsènic provinent del sòl i comparar-la amb la dosi provinent de la dieta, l'aigua i l'aire. Els autors estimen al voltant de l'1% respecte al total, la ingesta d'arsènic provinent del sòl.

D'aquesta manera, podem considerar que, tot i que la concentració natural d'As en el sòl pot superar el valor màxim admissible en els escenaris considerats, la dosi provinent del sòl s'estima molt inferior a la rebuda per d'altres vies com la dieta o l'aigua. Per això no té sentit marcar un CQS amb un valor inferior al valor de fons que implicaria unes conseqüències econòmiques i socials importants.

5.4 Influència dels models de sorció-desorció de contaminants en la caracterització del risc per aigües subterrànies

5.4.1 Introducció

A l'hora de caracteritzar del risc associat a la presència de contaminants en aigües subterrànies, la predicció del transport de contaminants és un paràmetre clau. En el cas de definir els nivells genèrics de referència d'elements traça en el sòl s'ha de tenir en compte la possible lixiviació d'aquests contaminants al medi hídric subterrani, fet que implica l'aparició de noves vies d'exposició derivades del possible consum d'aquestes aigües subterrànies.

Sovint, la complexitat dels mecanismes involucrats en la mobilitat dels elements traça en el sòl, juntament amb una falta de coneixement d'aquests mateixos i de les condicions ambientals obliga a simplificar el model conceptual. És per això que els programes d'anàlisi de risc, generalment utilitzen els models del coeficient de partició per predir la mobilitat d'un contaminant en el medi, en detriment de models més robustos que descriuen millor els mecanismes químics associats.

Per contribuir a evidenciar la necessitat d'entendre els mecanismes que regulen la mobilitat dels elements traça en el medi natural, s'ha realitzat un anàlisi de la sensibilitat dels principals models disponibles per predir la mobilitat d'elements traça en sòls. Utilitzant les dades disponibles a la literatura i mitjançant l'ús del codi de transport geoquímic PHAST [33] s'ha definit un escenari teòric on s'estudia la variació de la concentració d'antimoni en l'aigua subterrània. Utilitzant els models de sorció desenvolupats en els capítols anteriors, s'ha estudiat la influència de les variacions en diversos paràmetres ambientals sobre la predicció de la concentració d'antimoni a la fase aquosa.

El present exercici no té com a objectiu reproduir unes condicions naturals específiques sinó que pretén estudiar el comportament dels diferents models obtinguts en condicions diferents respecte sota les quals han estat derivats. Es pretén posar de manifest la necessitat d'obtenir models fiables en l'ampli rang de condicions ambientals presents a la natura. Tot i que és d'esperar que al medi natural hi puguin haver variacions de paràmetres individuals similars a les proposades, és possible que el conjunt de condicions no arribin mai a tenir lloc en un entorn real.

5.4.2 Materials i mètodes

5.4.2.1. Escenari de transport

L'escenari de transport definit vol simular un transport reactiu en dues dimensions en la zona saturada del subsòl mitjançant una caixa rectangular de 100 metres de longitud, 10 d'alçada i 3 de profunditat. A 30 m de l'extrem esquerre de la caixa, s'ha definit una zona, també rectangular, de 6 metres de longitud, 8 d'alçada i 3 de profunditat, que representa la superfície reactiva del model (Figura 5-1).

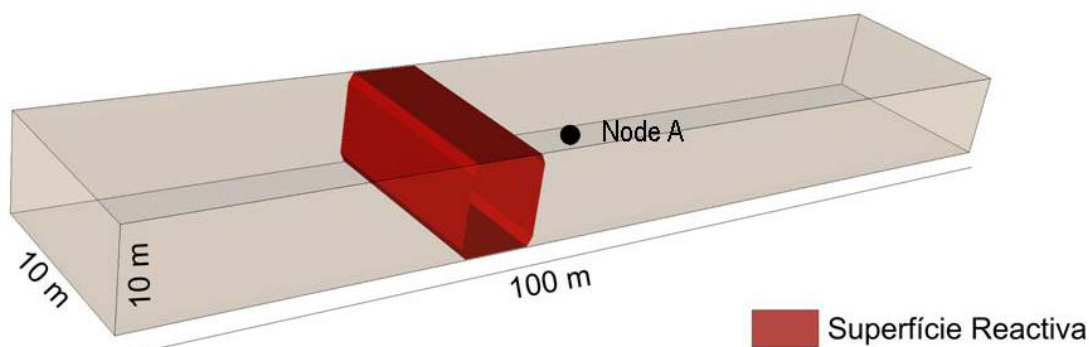


Figura 5-1. Esquema del model de transport reactiu definit (la profunditat està exagerada).

Al basar el mètode de càlcul en la metodologia d'elements finits, és necessari discretitzar el model en cel·les individuals. En aquest cas, s'ha utilitzat una densitat longitudinal al flux d'aigua de 2 cel·les·m⁻¹ i d' 1 cel·la·m⁻¹ en les altres dues dimensions. La durada total de la simulació és de 8000 dies que s'han discretitzat en passos de 5 dies. Les prediccions de concentració en funció del temps dels models corresponen a un node (node A) situat just a continuació de la superfície reactiva en el centre de la secció i a una distància de 38 metres del marge esquerre.

5.4.2.2. Model hidràulic

Per al model hidràulic s'ha suposat que tot el medi és uniforme i que presenta les característiques resumides a la Taula 5-11:

Taula 5-11. Característiques hidràuliques de l'escenari

Paràmetre	Valor
porositat (θ)	0.2
Dispersivitat longitudinal	0.5 m
Dispersivitat horitzontal	0.2 m
Dispersivitat vertical	0.2 m
Conductivitat hidràulica longitudinal (K_x)	10 ⁻⁵ m·s ⁻¹
Conductivitat hidràulica horitzontal (K_y)	10 ⁻⁵ m·s ⁻¹
Conductivitat hidràulica vertical (K_z)	10 ⁻⁶ m·s ⁻¹

El transport s'ha simulat definint un fluxe horitzontal estacionari de 4.32·10⁻² m·dia⁻¹ que es desplaça d'esquerra a dreta de l'escenari. La Figura 5-2 mostra la distribució d'alçades piezomètriques del model.

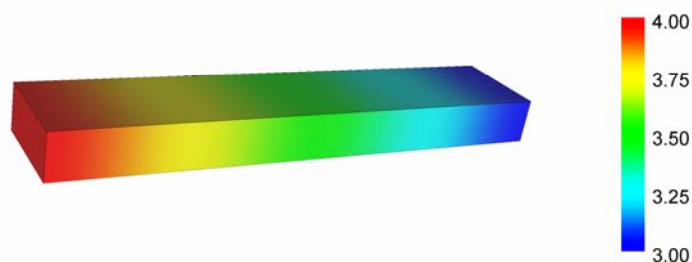


Figura 5-2. Distribució de les alçades piezomètriques (m) del model.

5.4.2.3. Model geoquímic

La composició de l'aigua d'entrada s'ha suposat constant al llarg de la modelització i només se n'ha variat la concentració d'antimoni. Per tal d'obtenir un model realístic, s'ha utilitzat la composició de l'aigua subterrània del pou QLSub situat a Ventolà (Ripollès) corresponent a l'any 2001 facilitada per l'Agència Catalana de l'Aigua (Taula 5-12). S'ha escollit aquest pou per estar situat en una zona amb una elevada concentració d'antimoni en el sòl procedent de les mineralitzacions existents (veure capítol 2). Tenint en compte que es tracta d'un aigua subterrània, s'ha considerat condicions reductores que s'expressen en forma d'un potencial redox relativament baix.

Taula 5-12. Composició de l'aigua d'entrada al sistema

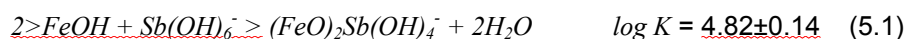
Paràmetre	Valor
<i>pH</i>	7.7
<i>pe</i>	0.048
<i>C_{tot}</i>	1.32E-03
<i>Ca</i>	5.50E-04
<i>Cl</i>	1.24E-04
<i>Mg</i>	1.28E-04
<i>K</i>	2.56E-06
<i>Si</i>	2.36E-04
<i>SO₄²⁻</i>	4.17E-05

A temps inicial, el model se suposa equilibrat amb l'aigua de la composició anterior i s'ha variat la concentració d'antimoni a l'aigua d'entrada. Amb l'objectiu d'estudiar com prediuen els diferents models l'adsorció i la desorció d'antimoni, s'ha introduït una concentració d'antimoni de 10^{-8} mol·dm⁻³ (1.2 µg·dm⁻³) a l'aigua d'entrada des de temps 0 fins a 4000 dies i, seguidament, s'ha tornat a la composició inicial amb una concentració d'antimoni igual a 0 fins al final de la simulació. S'ha considerat que el *pe* de la dissolució és reductor i igual a 0.048.

Per a la superfície reactiva s'han suposat dos models d'adsorció diferents. Per una banda s'ha utilitzat el model del coeficient de partició descrit en els capítols anteriors. Aquest model, tal i com ja s'ha comentat, suposa una distribució constant de l'antimoni entre la fase sòlida i la fase aquosa que

només depèn de la quantitat de sòlid i de la concentració inicial d'adsorbat i no té en compte la composició de la fase líquida ni de la fase sòlida (eq. 3.26).

D'altra banda, s'ha suposat que la superfície reactiva conté un 5 % en pes de la mateixa goetita utilitzada en el capítol anterior, la resta del sòlid no reacciona amb cap de les espècies presents a la dissolució. A partir d'aquesta massa de goetita s'ha calculat el nombre total de sites disponibles per a l'adsorció de Sb(OH)_6^- a partir de l'àrea superficial i la densitat de sites derivada en els capítols anteriors. El mecanisme d'adsorció considerat ha estat el proposat en el capítol anterior i per Leuz i col. [34]:



Per fer els càlculs d'especiació geoquímica el programa PHAST utilitza el codi PHREEQC [35]. Aquest model de càlcul no incorpora el model de la triple capa (TLM) utilitzat en el capítol anterior per descriure els resultats experimentals. Per això, mitjançant el codi FITEQL, s'han ajustat els resultats experimentals al model, àmpliament utilitzat, de la capa difosa (DLM) amb un valor de la constant de complexació $\log K = 4.50$. El nombre de sites disponibles i l'àrea superficial s'han considerat iguals als obtinguts en el capítol 3.

La principal diferència d'aquest model proposat per Dzombak i Morel [36], respecte al TLM és la descripció de la càrrega superficial i que només pot considerar complexes d'esfera interna. Per aquesta raó s'ha simplificat el model exclouent la complexació de l'electrolit de fons utilitzat en els experiments (NaClO_4). La Figura 5-3 mostra com els resultats poden ser descrits correctament (a pH superiors a 4) pel model.

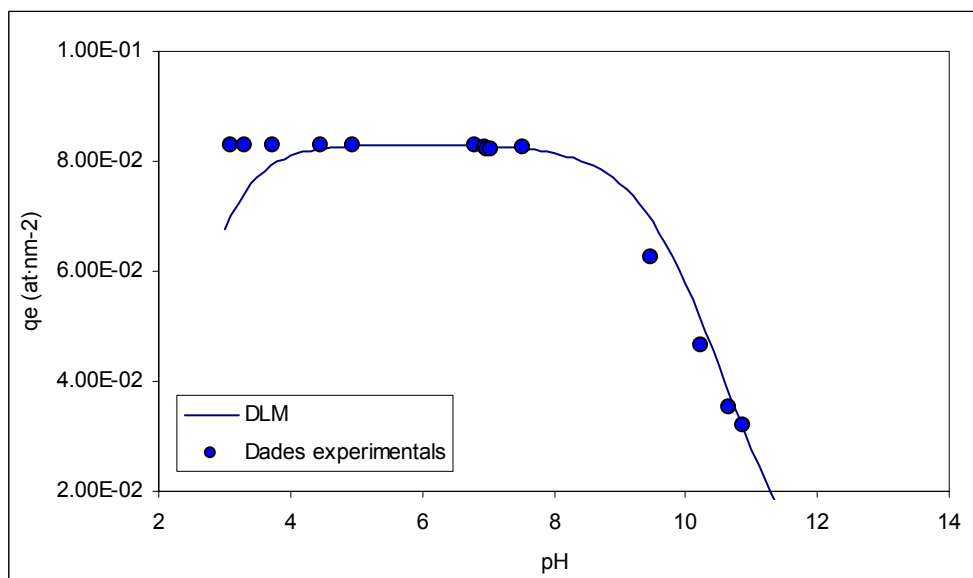


Figura 5-3. Ajust dels resultats experimentals al model DLM.

Per fer els càlculs d'especiació geoquímica, s'ha utilitzat la base de dades del programa MINTEQ2 v4 [37] i s'han modificat les principals reaccions en fase aquosa de l'antimoni incorporant les constants termodinàmiques i mecanismes proposats per Filella i col. [38] (Taula I.1). Finalment, s'han considerat les constants de complexació Fe(III)-CO₃²⁻ proposades per Grivé [39] i resumides a la Taula 5-13:

Taula 5-13. Reaccions de complexació del sistema Fe(III) – CO₃²⁻ utilitzades en el model geoquímic de transport reactiu [39].

Reacció	log K
$Fe^{3+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow FeOHCO_3 + H^+ + H_2O$	24.24
$Fe^{3+} + 3 CO_3^{2-} \leftrightarrow Fe(CO_3)_3^{3-}$	10.76

5.4.2.4. Resultats

5.4.2.4.1. Model del coeficient de distribució (K_d)

En aplicar aquest model, s'ha considerat que tot l'antimoni present a la fase líquida és disponible per l'adsorció. És a dir, l'única reacció que s'ha considerat que pateix l'antimoni és l'adsorció a la fase sòlida.

En una primera aproximació, s'ha utilitzat el rang de valors de K_d que proposa la EPA per aplicació en models d'anàlisi de risc en sistemes sòl-aigua [11]. Els valors han estat derivats a partir d'una revisió bibliogràfica dels valors publicats en la literatura científica i verificats amb models estadístics i d'especiació geoquímica. En el cas de l'antimoni es proposa un rang de valors entre 0.1 i 2.7 dm³·kg⁻¹ amb un valor promig de 2.3 dm³·kg⁻¹.

Per comparar els valors proposats per la EPA amb valors experimentals, s'han utilitzat els valors de K_d derivats de l'estudi de la interacció de Sb(V) amb sòls naturals. També s'ha utilitzat el valor derivat de la isoterma de sorció de Sb(V) en goetita sintètica a 25 °C i 0.01 mol·dm⁻³ de NaClO₄ obtinguda en el capítol anterior. S'han utilitzat els punts que presentaven una concentració en equilibri a la fase aquosa més baixa per assegurar el comportament lineal del sistema i ajustar el model del coeficient de distribució mitjançant regressió a concentracions representatives de les condicions plantejades en el model (Figura 5-4). El valor de K_d ha estat corregit en funció de la relació sòlid-liquid en ambdós casos i per la concentració de goetita en el sòl en el segon cas.

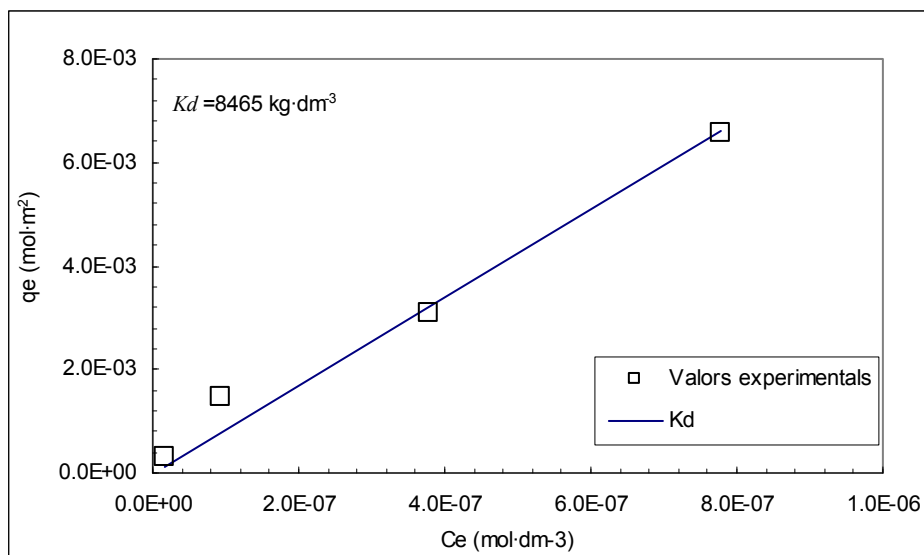


Figura 5-5. Resultats experimentals d'adsorció de Sb(V) en goetita a 25 °C i 0.01 mol·dm⁻³ de NaClO₄. La línia representa les prediccions del model del coeficient de distribució ajustat a les dades experimentals.

Finalment, mitjançant el codi PHREEQC i obviant qualsevol mecanisme de transport, s'ha calculat l'especiació geoquímica a l'equilibri d'un punt del sistema. Incorporant les reaccions i constants termodinàmiques proposades per Filella i col. [38] i el mecanisme d'adsorció proposat en el capítol anterior i ajustat al model DLM, s'ha calculat l'especiació geoquímica a l'equilibri d'un punt de la superfície reactiva en contacte amb la dissolució definida anteriorment i una concentració 10⁻⁸ mol·dm⁻³ d'antimoni total. A partir d'aquesta composició s'ha calculat el valor de K_d que seria equivalent al derivat d'un únic experiment *batch*, dut a terme en el laboratori equilibrant la solució de partida amb un sòl que conté un 5% de goetita.

La Figura 5-6 mostra els resultats de la simulació amb els valors de K_d proposats per la EPA (màxim, mínim i promig), els obtinguts en experiments en columna de sòls reals en el capítol 3 i el calculat, a partir dels resultats de la isoterma de sorció de Sb(V) en goetita del capítol anterior, en un sòl amb un 5 % de goetita. Les corbes concentració-temps corresponen al node A situat a continuació de la superfície reactiva.

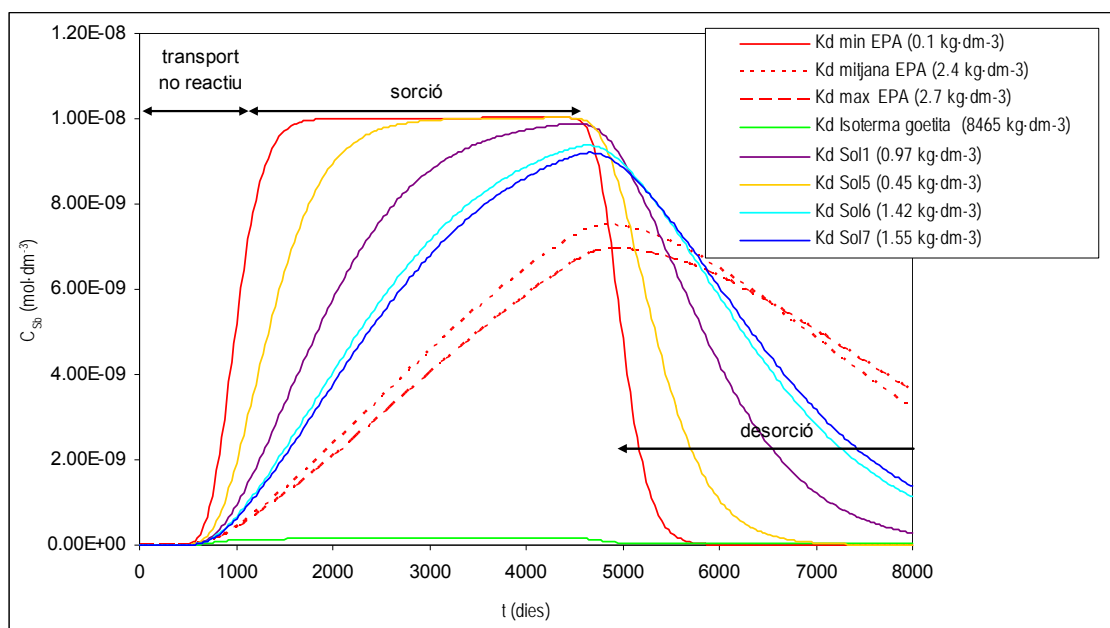


Figura 5-6. Prediccions de la simulació de transport geoquímic de la concentració total d'antimoni en el node A utilitzant el model del coeficient de partició. S'han utilitzat el rang de valors de K_d proposats per la U.S. Environmental Protection Agency (EPA), els obtinguts a partir d'experiments en columna en sòls reals en el capítol 3 i els derivats d'experiments amb goetita sintètica en el capítol anterior.

Com es pot observar, el rang de valors proposat per la EPA, engloba els valors obtinguts amb sòls reals i, per tant, les prediccions obtingudes utilitzant els valors extrems d'aquest rang (0.1 i $2.7 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$) engloba les prediccions obtingudes utilitzant els sòls reals de l'apartat anterior.

Tot i això, cal destacar que les diferències entre les prediccions del valor mínim i el valor màxim proposat per la EPA són significatives. Durant el procés de sorció, el model que utilitza el valor inferior prediu una concentració a la fase aquosa molt similar al model que no conté una superfície reactiva, és a dir, que no pateix retard degut a la sorció. Quan la composició de la dissolució d'entrada canvia, el model prediu un augment bruscat de la concentració a la fase líquida fins a assolir les concentracions de l'aigua d'entrada. De la mateixa manera, quan l'aigua d'entrada deixa de contenir antimoni, la concentració a la fase líquida disminueix fins a valors inferiors a $5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en un temps inferior a 1000 dies.

Per altra banda, el model que utilitza un valor superior de K_d , prediu una concentració màxima en el punt estudiat de $7 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ al qual s'arriba de forma progressiva al llarg de la simulació. Però, un cop desapareix la presència d'antimoni a l'aigua d'entrada, la disminució de la concentració en el punt estudiat és molt més progressiva degut a la desorció de l'antimoni prèviament retingut.

En el cas de considerar que la superfície reactiva presenta un 5% de goetita, i utilitzant el valor de K_d obtingut en el capítol anterior ($8465 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$), la capacitat de sorció del sistema estudiat s'incrementa notablement i les concentracions assolides en l'aigua són notablement inferiors a les observades en qualsevol dels anteriors models. Cal remarcar però, que el valor de K_d utilitzat en aquest cas, s'ha

derivat d'experiments realitzats en condicions de gairebé saturació d'oxigen dissolt a la fase líquida. Això implica que les condicions dels experiments siguin oxidants i que, per tant, tot l'antimoni estigui en forma de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. El model de K_d utilitzat no és capaç de distingir entre estats d'oxidació o espècies químiques de l'adsorbat i el tracta com si estigués tot en la mateixa forma química que en els experiments en el laboratori. Com a conseqüència, el grau de sorció observat és molt elevat i el model prediu que la superfície reactiva actua com a barrera disminuint la concentració a la fase líquida del punt estudiat a valors inferiors a $2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Per altra banda, el model prediu un procés de desorció molt lent i, tot i que en concentracions molt reduïdes, el contaminant segueix present a l'aigua molt temps.

La dosi a la qual s'està exposat durant l'episodi de contaminació-descontaminació és proporcional a la concentració i al temps d'exposició, és a dir, a l'àrea englobada sota cada corba de concentració-temps de la Figura 5-6. Com es pot observar, en ambients amb una capacitat de sorció reduïda existeix poc o nul retard, assolint-se ràpidament valors de concentració equivalents a la concentració present l'aigua d'entrada al sistema, fet que implica una dosi elevada durant el període de contaminació. En zones on la sorció, i per tant el retard, és més important, les concentracions assolides són inferiors i per tant, la dosi és més reduïda durant el període de sorció però més elevada durant el període de desorció.

Si es considera el risc sistèmic associat a la ingestió d'aigua contaminada, s'ha de tenir en compte la concentració màxima assolida durant tot el període d'exposició. El contaminant presenta un risc per a la salut humana quan la dosi rebuda és superior a la dosi de referència (eq. (5.16)). En aquest cas, com més gran és la capacitat de sorció del medi, menor és la concentració màxima assolida i, per tant menor la dosi rebuda en un determinat interval de temps. En els casos on el retard és molt elevat, és possible que la dosi rebuda mai sigui superior a la dosi de referència fet que comporta que no s'observin efectes nocius sobre la salut.

En el cas de què el contaminant presenti efectes carcinogènics, la sola presència del contaminant en el medi ($C > 0$) ja implica un risc per a la salut i s'ha de tenir en compte la dosi total d'exposició. Si el temps total d'exposició engloba tot l'episodi de sorció-desorció, la dosi rebuda és igual que en el cas que no hi hagi retard del contaminant i, per tant, el risc associat als efectes carcinogènics també. Ara bé, en el cas que el retard sigui considerable, és possible que l'episodi de transport s'allargui més enllà del temps total d'exposició i, per tant, una part de l'àrea englobada sota la corba concentració-temps quedi fora del càlcul de la dosi total. Això implica que el risc per a la salut associat a la presència del contaminant sigui inferior que en el cas de retards inferiors.

5.4.2.4.2. Model de complexació superficial

En aquest apartat s'ha realitzat la mateixa simulació que en l'apartat anterior però introduïnt el model de complexació superficial derivat en el capítol anterior enlloc del model del coeficient de partició. Tal i com s'esmenta anteriorment, la part hidràulica del model s'ha mantingut exactament igual en totes les simulacions.

En aquest cas s'ha considerat que la superfície reactiva conté un 5% de goetita que pateix totes les reaccions químiques descrites en la base de dades. És a dir, el nombre de sites disponibles depèn de la quantitat de goetita disponible que, al seu temps, pot patir reaccions de dissolució ja que la dissolució d'entrada no està equilibrada amb aquesta.

D'altra banda, ara entra en joc l'especiació química de l'antimoni en la dissolució. En el cas del model del coeficient de partició, es considerava que tot l'antimoni present a la dissolució estava disponible per a ser adsorbit. El fet d'introduir un model de complexació superficial en la simulació implica que només les espècies definides pel model poden ser adsorbides. Tenint en compte la reacció de complexació definida, només l'espècie $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ pot ser adsorbida. És a dir, que les altres espècies d'antimoni no s'adsorbiran a la superfície reactiva.

Per estudiar la sensibilitat dels models de complexació superficial s'ha variat sensiblement la composició de la solució d'entrada. Cal remarcar que totes les simulacions realitzades són equivalents a la simulació utilitzant el model del coeficient de partició amb el valor K_d igual a $8465 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ de l'apartat anterior. El model del coeficient de partició no contempla variacions en les condicions a les quals s'ha derivat el valor de K_d i, per tant, com que s'ha mantingut la concentració d'antimoni a l'entrada constant, totes les simulacions han de predir el mateix comportament del sistema. L'objectiu del present exercici és posar en evidència les mancances d'aquest model en condicions properes a la realitat, i demostrar que els models que incorporen un mecanisme químic són molt més versàtils a l'hora de fer extrapolacions a condicions diferents a les de laboratori.

En una primera bateria de simulacions, s'ha variat la concentració total de carboni inorgànic a l'aigua d'entrada. Les concentracions utilitzades han estat $3.98\cdot 10^{-5}$, $3.98\cdot 10^{-3}$ i $8\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. La resta de paràmetres s'han mantingut constants als descrits a la Taula 5-12. La Figura 5-7 mostra les prediccions de la simulació en el node A.

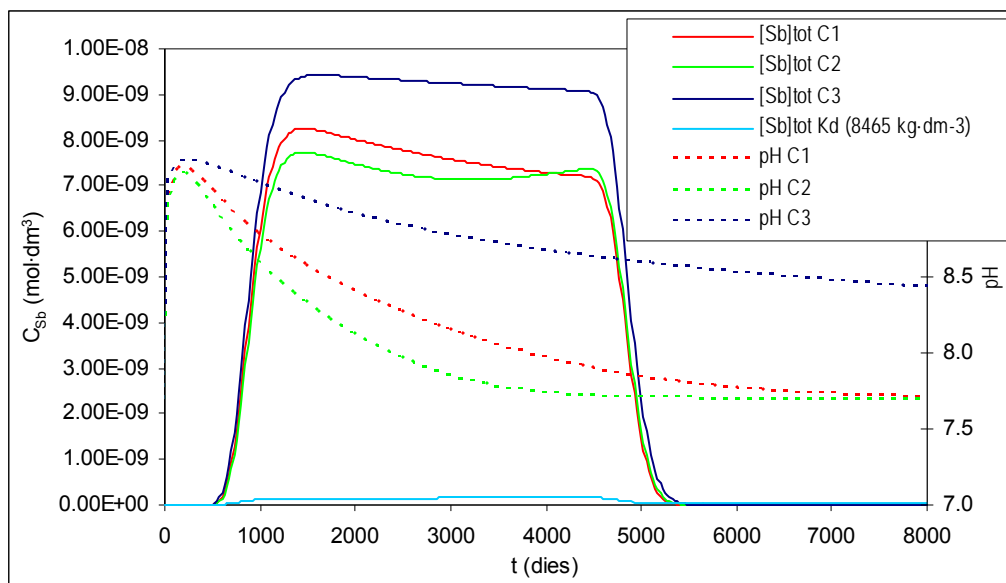


Figura 5-7. Prediccions de la simulació geoquímica de la concentració d'antimoni total i el pH en el node A a diferents concentracions de carboni inorgànic total a l'aigua d'entrada i utilitzant el model de complexació superficial DLM per a l'adsorció de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ en goetita i el model del coeficient de partició amb $K_d=8465 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$. $C1 = 3.98\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $C2 = 8\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $C3 = 3.98\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

D'entrada, és pot observar que la retenció d'antimoni és molt més reduïda que en el cas d'utilitzar el model del coeficient de partició amb el valor de K_d de $8465 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ derivat en el laboratori. La concentració d'antimoni en el node A és molt més elevada en tots els casos perquè, en aquest cas, el pe de la dissolució és reductor i, per tant, el model considera que bona part de la concentració d'antimoni està en la seva forma reduïda, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, que no és disponible per la sorció ja que no se n'ha definit una reacció de complexació superficial. Tot i que Watkins i col. [40] i Leuz i col. [34] observen que la sorció de $\text{Sb}(\text{OH})_3$ en goetita és notable, la poca sensibilitat de l'adsorció als canvis de pH dificulta l'obtenció de constants de complexació superficials i per aquesta raó no s'ha tingut en compte la sorció d'aquesta espècie en les simulacions de la Figura 5-7.

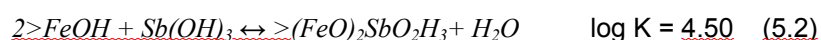
Per altra banda, a la Figura 5-7, s'observa un lleuger increment de la retenció de $\text{Sb}(\text{V})$ amb l'increment de la concentració total de carboni. Si és tenen en compte les reaccions de complexació de Fe amb CO_3^{2-} i d'adsorció de CO_3^{2-} en goetita, en un principi es pot pensar que la concentració d'antimoni adsorbida d'antimoni hauria de disminuir amb l'increment de la concentració de carboni total. L'augment de carboni inorgànic total a la dissolució augmenta la concentració de CO_3^{2-} a la dissolució, afavorint la dissolució de goetita i adsorbint-se a la seva superfície, disminuint, en ambdós casos, la disponibilitat de sites per a l'adsorció d'antimoni.

Aquesta aparent contradicció es pot explicar si es té en compte que, en primer lloc, la quantitat de sites disponibles per a la sorció és molt superior a la concentració de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ i per tant, en les condicions definides, no hauria d'afectar sensiblement al seu grau d'adsorció. Per altra banda, incrementar la concentració de carboni inorgànic total, disminueix el pH de la dissolució degut a les

reaccions àcid-base del sistema $\text{CO}_3^{2-}\text{-HCO}_3^- \text{-H}_2\text{CO}_3$, factor al qual és molt sensible l'adsorció d'antimoni.

És important destacar que aquests canvis en la concentració total de carboni inorgànic de l'aigua d'entrada no poden ser tinguts en compte pel model del coeficient de partició. Aquest és considerat purament empíric i no implica un mecanisme químic d'adsorció i, per tant, no es poden tenir en compte els canvis en la composició del sistema, fet que té conseqüències importants per al càlcul del risc associat a l'episodi de transport reactiu considerat.

D'altra banda, si s'incorpora el complex superficial proposat per Watkins i col., assumint que la constant de complexació del model DLM és la mateixa que la de l'espècie oxidada:



s'observa una retenció molt similar a l'observada utilitzant el model del coeficient de partició amb el valor de K_d derivat dels experiments realitzats en el capítol 4 (Figura 5-8).

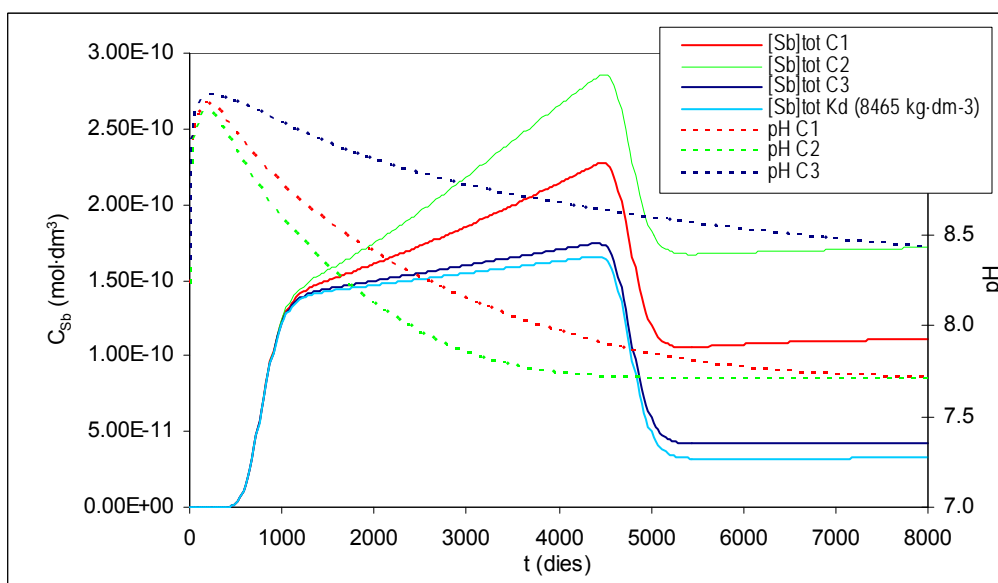


Figura 5-8. Prediccions de la simulació geoquímica de la concentració d'antimoni total en el node A a diferents concentracions de carboni inorgànic total a l'aigua d'entrada. S'ha utilitzat el model de complexació superficial DLM per a l'adsorció de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ i $\text{Sb}(\text{OH})_3$ en goetita i el model del coeficient de partició amb $K_d=8465 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$. $C1 = 3.98 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $C2 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $C3 = 3.98 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Si comparem les dues figures anteriors, podem observar una diferència de gairebé dos ordres de magnitud en la concentració predita en el node A. Si es considera l'adsorció de l'espècie reduïda, la superfície reactiva actua com a barrera retenint la major part d'antimoni. En aquest cas, un cop ha passat la concentració de Sb a la dissolució d'entrada disminueix, l'antimoni adsorbit comença a ser alliberat, quedant una concentració residual a la fase aquosa. En aquest cas, si l'exposició perdurés, la dosi total, proporcional a l'àrea inclosa sota la corba concentració-temps, seria igual en tots els

casos de les Figures 5-6, 5-7 i 5-8. Incloure l'adsorció de $\text{Sb}(\text{OH})_3$, implica un retard en el transport d'antimoni, allargant l'episodi de contaminació i disminuint la concentració màxima. Aquest fet, tal i com s'ha discutit anteriorment, té implicacions significatives tan en el càlcul del risc cancerígen com en el càlcul del risc sistèmic associat.

D'altra banda s'observa que, com que el nombre de sites ocupats per complexes d'antimoni és superior en la Figura 5-8, l'augment de la concentració de carboni inorgànic total té l'efecte contrari que en el cas anterior. Com més gran és la concentració de carboni inorgànic a l'aigua d'entrada, menor és la retenció total de Sb. En aquest cas, tot i que l'evolució del pH és igual a les anteriors simulacions, la dissolució de la goetita afavorida per la presència de CO_3^{2-} i la competició d'aquests últims ions per als sites disponibles, disminueixen la concentració d'antimoni retinguda a la superfície reactiva a mesura que la concentració de C inorgànic total a l'aigua d'entrada augmenta. El model del coeficient de partició no pot tenir en compte aquests canvis en les condicions ambientals, fet que, com es pot observar en les anteriors figures, pot suposar canvis en la concentració d'antimoni a la dissolució molt significatius.

Per exemple, en la simulació de la Figura 5-8, la diferència en la concentració d'antimoni a la fase aquosa entre la dissolució amb una concentració de carboni inorgànic més baixa a la fase aquosa ($[\text{C}]_{\text{tot}} = 3.98 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i la concentració més alta ($[\text{C}]_{\text{tot}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) arriba a ser gairebé del doble. Això pot implicar, tal i com s'ha mencionat anteriorment, diferències significatives entre la dosi real i les prediccions del model, portant a conclusions errònies en el càlcul del risc que poden suposar decisions incorrectes en la gestió del sòl.

Finalment, s'han realitzat simulacions amb la composició de l'aigua d'entrada de la Taula 5-12 però variant el pH de la dissolució. La Figura 5-9 mostra els resultats considerant només l'adsorció de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$.

Com es pot observar, tot i que el pH de l'aigua d'entrada només s'ha variat 0.7 unitats, la concentració final a la sortida varia gairebé un ordre de magnitud. Com es va constatar en els experiments del capítol anterior i tal i com preveu el model de complexació superficial, l'adsorció en aquest cas es veu més afavorida a mesura que disminueix el pH de la dissolució. Això és degut, tal i com es menciona en el capítol anterior, a les propietats àcid-base dels sites disponibles per a la sorció. En aquest cas, si s'hagués utilitzat el model del coeficient de partició amb un valor de K_d experimental, els canvis en el pH de l'aigua d'entrada no s'haurien tingut en compte pel model i les prediccions haurien estat gairebé idèntiques, implicant un càlcul del risc associat a la presència d'antimoni superior al real.

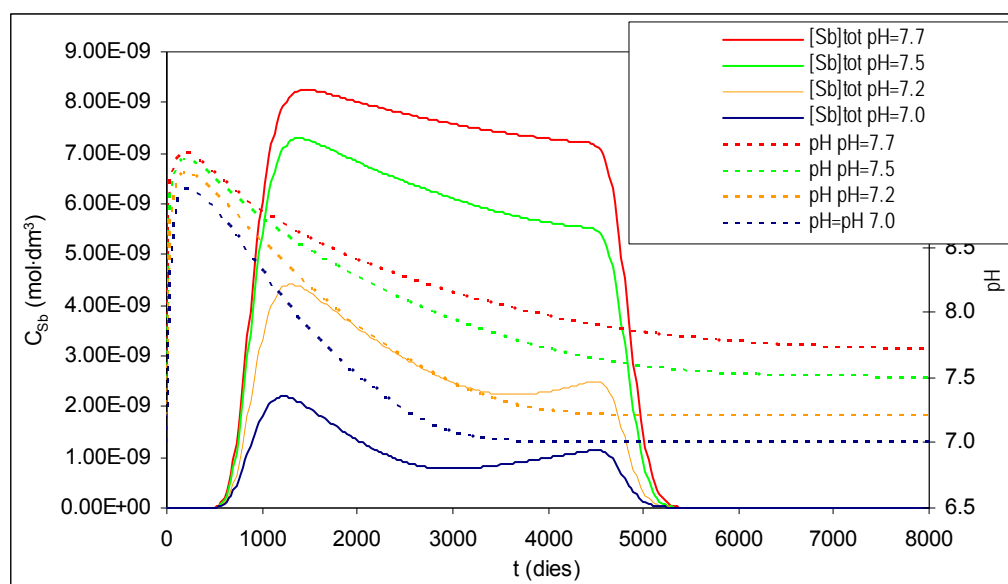


Figura 5-9. Prediccions de la simulació geoquímica de la concentració d'antimoni total en el node A a diferents pH de l'aigua d'entrada. S'ha utilitzat el model de complexació superficial DLM per a l'adsorció de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ en goetita.

La Figura 5-10 mostra els resultats de les mateixes simulacions, però incorporant l'adsorció de $\text{Sb}(\text{OH})_3$.

Un altre cop, la concentració a la fase aquosa predita pel model és molt inferior que en el cas d'incorporar només el complex superficial de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. Tot i això, el comportament és contrari a l'observat anteriorment. En aquest cas com més baix és el pH de la dissolució, més alta és la concentració a l'aigua del node A, implicant una menor retenció, entrant en joc la dissolució de goetita segons la reacció:



Com més àcid és el pH de l'aigua d'entrada, més afavorida es veu la dissolució del mineral i, per tant menys sites disponibles queden per a la retenció d'antimoni. Com que ara, el nombre de mol·lecules disponibles per a ser adsorbides és molt més gran, la relació entre els sites lliures i els sites disponibles és molt menor i qualsevol canvi en el nombre total de sites influencia considerablement la retenció del contaminant.

Si s'hagués utilitzat un model empíric de sorció, no solament no s'hagués pogut tenir en compte l'adsorció separada de les diferents espècies d'antimoni, sinó que els canvis en el pH no haguessin influenciat ni en el grau de sorció, ni en la dissolució de la goetita, mantenint constants el nombre total de sites a totes les simulacions i, per tant, predint concentracions a la fase aquosa molt similars.

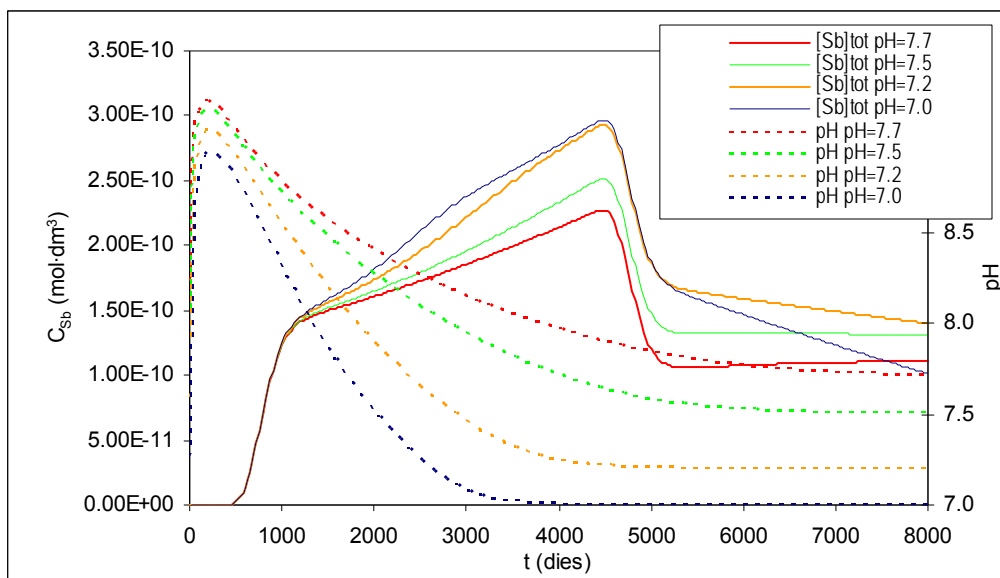


Figura 5-10. Prediccions de la simulació geoquímica de la concentració d'antimoni total en el node A a diferents pH de l'aigua d'entrada. S'ha utilitzat el model de complexació superficial DLM per a l'adsorció de $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ i $\text{Sb}(\text{OH})_3$ en goetita.

Tot i que s'ha posat en evidència les mancances dels models empírics de sorció, tals com la isoterma de Freundlich o el coeficient de partició, el desenvolupament de models de complexació superficial per a la predicció de la mobilitat de contaminants, implica una profunda investigació dels mecanismes implicats i de totes les fases minerals i espècies químiques involucrades en el sistema. Pocs són els estudis presents a la bibliografia que segueixen el concepte de l'additivitat de components descrit en capítol 3 per predir la mobilitat de contaminants en medis naturals [p.e. 41,42,43]. En canvi, la necessitat d'estudiar el comportament i mobilitat dels elements traça en el medi, ha afavorit la utilització de l'aproximació de composició generalitzada, que utilitza models empírics més senzills. A l'hora d'aplicar aquest últim tipus d'aproximació per predir la mobilitat i el risc associat a la migració de contaminants en el medi natural, els resultats anteriors posen de manifest les mancances d'aquest tipus de models i la dificultat de fer grans extrapolacions respecte les condicions en què s'han desenvolupat.

5.5 Conclusions

En aquest capítol s'ha utilitzat les metodologies d'anàlisi del risc per calcular la concentració màxima d'elements traça admissible en el sòl. En un segon apartat, s'ha estudiat la sensibilitat dels models de sorció per a predir la mobilitat d'elements traça en sistemes naturals i les implicacions en els models d'anàlisi de risc.

Pel cas dels elements traça amb efectes sistèmics sobre la salut, s'ha calculat el valor màxim admissible en el sòl que, considerant totes les vies d'exposició, implica un risc unitari. En el cas dels efectes cancerígens, s'ha considerat una taxa màxima de sobrerisc de 10^{-5} .

S'ha definit dos escenaris conceptuals diferents. En l'escenari residencial amb horta, s'ha considerat l'exposició d'un infant i d'un adult als elements traça presents en el sòl a través de la ingestió de sòl, el contacte dèrmic, la inhalació de partícules suspeses i el consum de vegetals conreats en el sòl contaminat. En el cas del mercuri, també s'ha considerat la dosi rebuda a través de la inhalació de partícules del sòl.

El segon escenari defineix una explotació agrícola i ramadera que inclou dos receptors adults i considera la ingestió de carn i llet de ramat criat en el sòl i la ingestió de vegetals conreats en aquest.

En general, l'exposició al contaminant per la ingestió directa de sòl, és la via d'exposició més sensible, presentant els valors més restrictius per al primer escenari. Si es considera risc cancerígen, el valor s'ha de ser més restrictiu que pels efectes sistèmics. En el segon escenari les vies d'exposició que consideren la ingesta de carn i vegetals presenten els valors més restrictius.

Els valors màxims de concentració d'elements traça admissibles en el sòl calculats són, amb l'excepció de l'As, inferiors als valors de fons i referència calculats en el capítol 2. Tot i que la concentració natural d'As en el sòl pot superar el valor màxim admissible en els escenaris considerats, els estudis presents a la literatura estimen que la dosi provinent del sòl és molt inferior a la rebuda per d'altres vies com la dieta o l'aigua.

Pel que fa referència al segon apartat, s'ha definit un model conceptual de transport per a observar el comportament dels diferents models de sorció-desorció desenvolupats en els capítols anteriors.

S'ha simulat la sorció i desorció d'antimoni en un sòl amb un 5 % de goetita i una composició en la fase aquosa real i constant. Els resultats mostren que, tot i que els valors de K_d presents a la literatura engloben els resultats obtinguts en el capítol 3, aquests no poden simular la superfície reactiva considerada i són insensibles a canvis en la composició de la dissolució. Aquest fet pot derivar en conclusions errònies sobre la mobilitat dels contaminants en el sòl i el seu risc associat que poden implicar enormes costos econòmics i socials deguts a la presa de decisions incorrectes.

Els models de complexació superficial permeten descriure el comportament del sistema davant canvis en les condicions ambientals. Tot i això, la complexitat dels sistemes naturals en dificulta la seva derivació i aplicació afavorint l'aplicació de models empírics.

5.6 Referències

1. Ingurumen Jarduketarako Sozietate Publikoa (IHOBE). *Investigación de la Contaminación de Suelos en la Comunidad Autónoma del País Vasco: valores Indicativos de evaluación (VIE-A, VIE-B, VIE-C) para la investigación de la contaminación del suelo*. 1998: Bilbao.
2. Ministerio de Medio Ambiente. *Metodología para el desarrollo de los niveles genéricos de referencia*. 2001, Ministerio de Medio Ambiente,; Madrid.
3. World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality. Second Edition, Volume 2 - Health Criteria and Other Supporting Information*. . 1998, World Health Organization: Geneva.
4. Parliament, E. *Decision No 1600/2002/EC of the European Parliament and of the Council of 22 July 2002 laying down the Sixth Community Environment Action Programme*. 2002.
5. Ministerio de la Presidencia. *REAL DECRETO 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados*. 2005, BOE.
6. Ingurumen Jarduketarako Sozietate Publikoa (IHOBE). *Investigación en la contaminación del suelo en la comunidad autónoma del País Vasco*. 1993.
7. Consejería de Medio Ambiente. *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, Junta de Andalucía.
8. Busquet, E. *Elaboració dels Criteris de Qualitat del Sòl a Catalunya*. 1997, Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient, Junta de Residus.
9. Cortés, A. *Estudi sobre els valors de fons dels sòls situats en l'àmbit industrial de Catalunya*. 1995, Junta de Residus. Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya.
10. Carlon, C., M. Dalla Valle, and A. Marcomini. *Regression models to predict water-soil heavy metals partition coefficients in risk assessment studies*. Environmental Pollution, 2004. **127**(1): p. 109-115.
11. Allison, J.D. and T.L. Allison. *Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste*. 2005, U.S. Environmental Protection Agency: Washington.
12. Lagrega, M.D., P.L. Buckingham, and J.C. Evans. *Gestión de Residuos Tóxicos. Tratamiento, Eliminación y Recuperación de Suelos*. 1996, Madrid: McGraw-Hill.
13. European Commission. *Technical Guidance Document in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances*. 1996: Luxemburg.
14. U.S Environmental Protection Agency. *Risk Assessment Information System (RAIS)*. 2005.
15. U.S Environmental Protection Agency. *Health Effects Assessment Summary Tables*. 2005.
16. Watts, R.J. *Hazardous Wastes: Sources, Pathways, Receptors*. 1998: John Wiley and Sons.
17. Adriano, D.C. *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*. 2001, New York: Springer.

18. Environmental Criteria and Assessment Office. *Methods for Derivation fo Inhalation Reference Concentrations and Application of Inhalation Dosimetry*. 1994, U.S. Environmental Protection Agency: North Carolina.
19. U.S Environmental Protection Agency. *Soil screening guidance: User's guide*. 1996, Office of solid waste and emergency response. U.S. Environmental Protection Agency: Washington.
20. U.S Environmental Protection Agency. *Supplemental guidance for developing soil screenig levels for Superfund Sites*. 2001, Office of Solid Waste and Emergency Response. U.S. Environmental Protection Agency: Washington.
21. Cowherd, C., G. Muleski, P. Engelhart, and D. Gillette. *Rapid Assessment of Exposure to Particulate Emissions from Surface Contamination*. 1985, U.S. Environmental Protection Agency: Washington.
22. Ferguson, C., D. Darmendrail, K. Freier, B.K. Jensen, A. Urzelai, and J. Vegetr. *Risk Assessment for Contaminated Sites in Europe. Vol I: Scientific Basis*. 1998, Nottingham: LQM Press.
23. Jury, W.A., D. Russo, G. Streile, and H. Elabd. *Evaluation of Volatilization by Organic-Chemicals Residing Below the Soil Surface*. Water Resources Research, 1990. **26**(1): p. 13-20.
24. U.S Environmental Protection Agency. *Soil screening guidance: Technical Background Document*. 1996, Office of solid waste and emergency response. U.S. Environmental Protection Agency: Washington.
25. Marti, V., M. Rovira, X. Martinez, J. De Pablo, and M. Calderer. *Nivells genèrics de referència per als metalls i els elements traça en sòls a Catalunya*. . 2005, Àrea de Tecnologia Ambiental. CTM - Centre Tecnològic.
26. Johnson, P.C. and R.A. Ettinger. *Heuristic Model for Predicting the Intrusion Rate of Contaminant Vapors into Buildings*. Environmental Science & Technology, 1991. **25**(8): p. 1445-1452.
27. Audet, P. and C. Charest. *Heavy metal phytoremediation from a meta-analytical perspective*. Environmental Pollution, 2007. **147**(1): p. 231-237.
28. Zhao, F.J., M.L. Adams, C. Dumont, S.P. McGrath, A.M. Chaudri, F.A. Nicholson, B.J. Chambers, and A.H. Sinclair. *Factors affecting the concentrations of lead in British wheat and barley grain*. Environmental Pollution, 2004. **131**(3): p. 461-468.
29. Sociedad Pública de Gestión Ambiental del País Basc (IHOBE). *Arriskugest*. 2004. p. Sociedad Pública de Gestión Ambiental del País Basc (IHOBE).
30. Baes, C.F., R.D. Sharp, A.L. Sjoreen, and R.W. Shor. *A Review and Analysis of Parametres for Assessing Transport of Environmentally Released Radionucleides fro Assessing Transport of Environmentally Released Radionucleides through Agriculture*. 1984, Oak Ridge National Lab Report.
31. Tsuji, J.S., L.J. Yost, L.M. Barra, C.G. Scrafford, and P.J. Mink. *Use of background inorganic arsenic exposures to provide perspective on risk assessment results*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2007. **48**(1): p. 59-68.

32. Meacher, D.M., D.B. Menzel, M.D. Dillencourt, L.F. Bic, R.A. Schoof, L.J. Yost, J.C. Eickhoff, and C.H. Farr. *Estimation of Multimedia Inorganic Arsenic Intake in the U.S. Population*. Human and Ecological Risk Assessment, 2002. **8**(7): p. 1697 - 1721.
33. Parkhurst, D.L., K.L. Kipp, P. Engesgaard, and S.R. Charlton. *PHAST. A Program for Simulating Ground-Water Flow, Solute Transport, and Multicomponent Geochemical Reactions* 2007.
34. Leuz, A.K., H. Monch, and C.A. Johnson. *Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(23): p. 7277-7282.
35. Parkhurst, D.L. and C.A.J. Appelo. *PHREEQC. A hydrogeochemical transport model*. 2007.
36. Dzombak, D. and F. Morel. *Surface complexation modeling*. 1990: John Wiley and Sons.
37. Allison, J.D., D.S. Brown, and K.J. Novo-Gradac. *MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems*. 1991, Environmental Research Laboratory: Athens, Georgia.
38. Filella, M. and P.M. May. *Computer simulation of the low-molecular-weight inorganic species distribution of antimony(III) and antimony(V) in natural waters*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003. **67**(21): p. 4013-4031.
39. Grivé, M. *The linkage between uranium, iron and carbon cycling. Processes at interfaces: Evidences from combined solution chemical and spectroscopic studies*. , in *Departament d'Enginyeria Química*. 2005, Universitat Politècnica de Catalunya: Barcelona.
40. Watkins, R., D. Weiss, W. Dubbin, K. Peel, B. Coles, and T. Arnold. *Investigations into the kinetics and thermodynamics of Sb(III) adsorption on goethite (alpha-FeOOH)*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **303**(2): p. 639-646.
41. Schröder, T.J., T. Hiemstra, J.P.M. Vink, and S.E.A.T.M.V.d. Zee. *Modeling of the solid-solution partitioning of heavy metals and arsenic in embanked flood plain soils of the rivers rhine and meuse*. Environmental Science and Technology, 2005. **39**: p. 7176-7184.
42. Tipping, E., J. Rieuwerts, G. Pan, M.R. Ashmore, S. Lofts, M.T.R. Hill, M.E. Farago, and I. Thornton. *The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales*. Environmental Pollution, 2003. **125**: p. 213-225.
43. Wang, F., J. Chen, and W. Forsling. *Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model*. Environmental Science and Technology, 1997. **31**: p. 1109--1115.

Annex I.

I.1 Diagrames de difracció de raigs-X

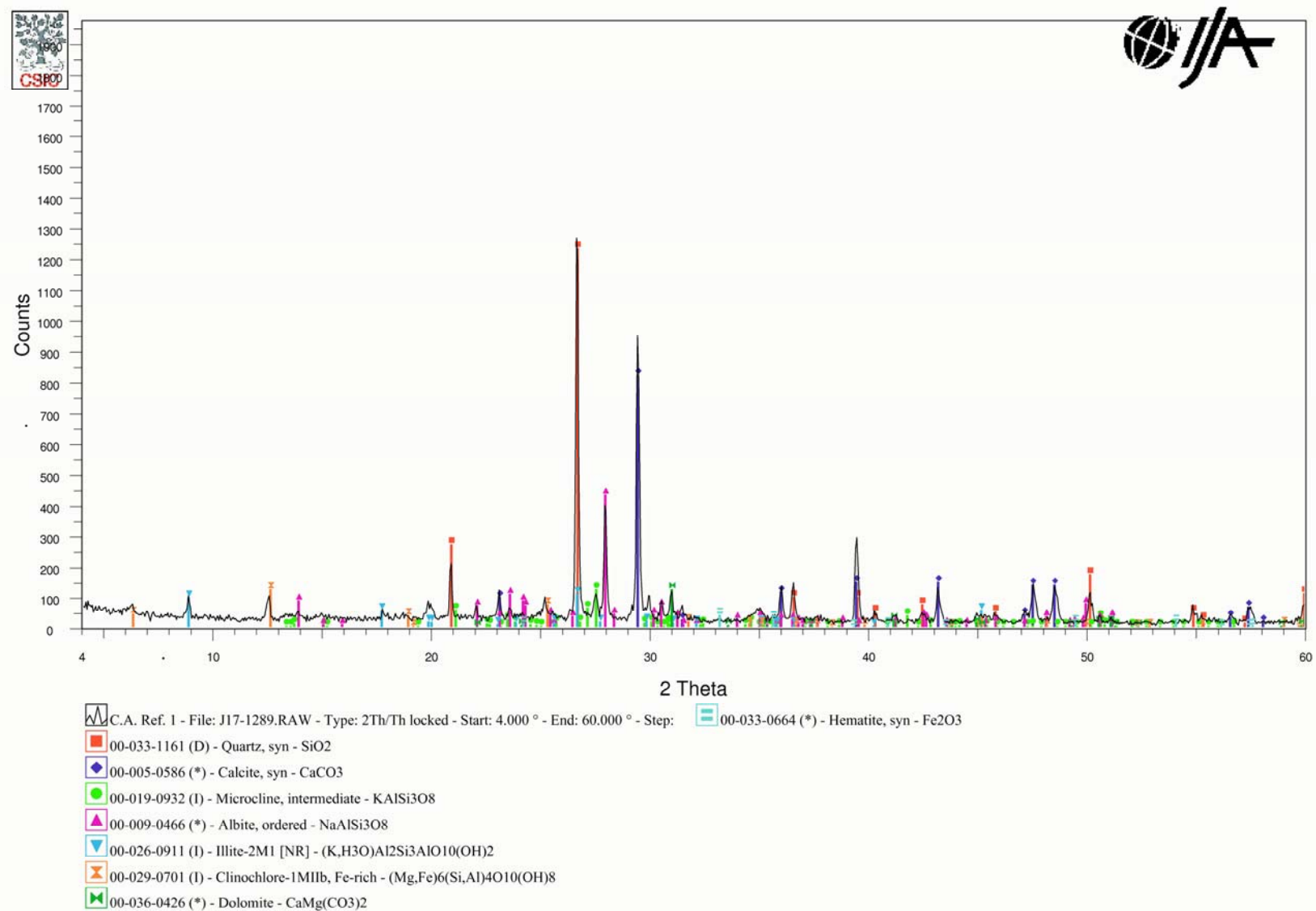


Figura 0-1. Diagrama de difracció de raigs-X del sòl 1

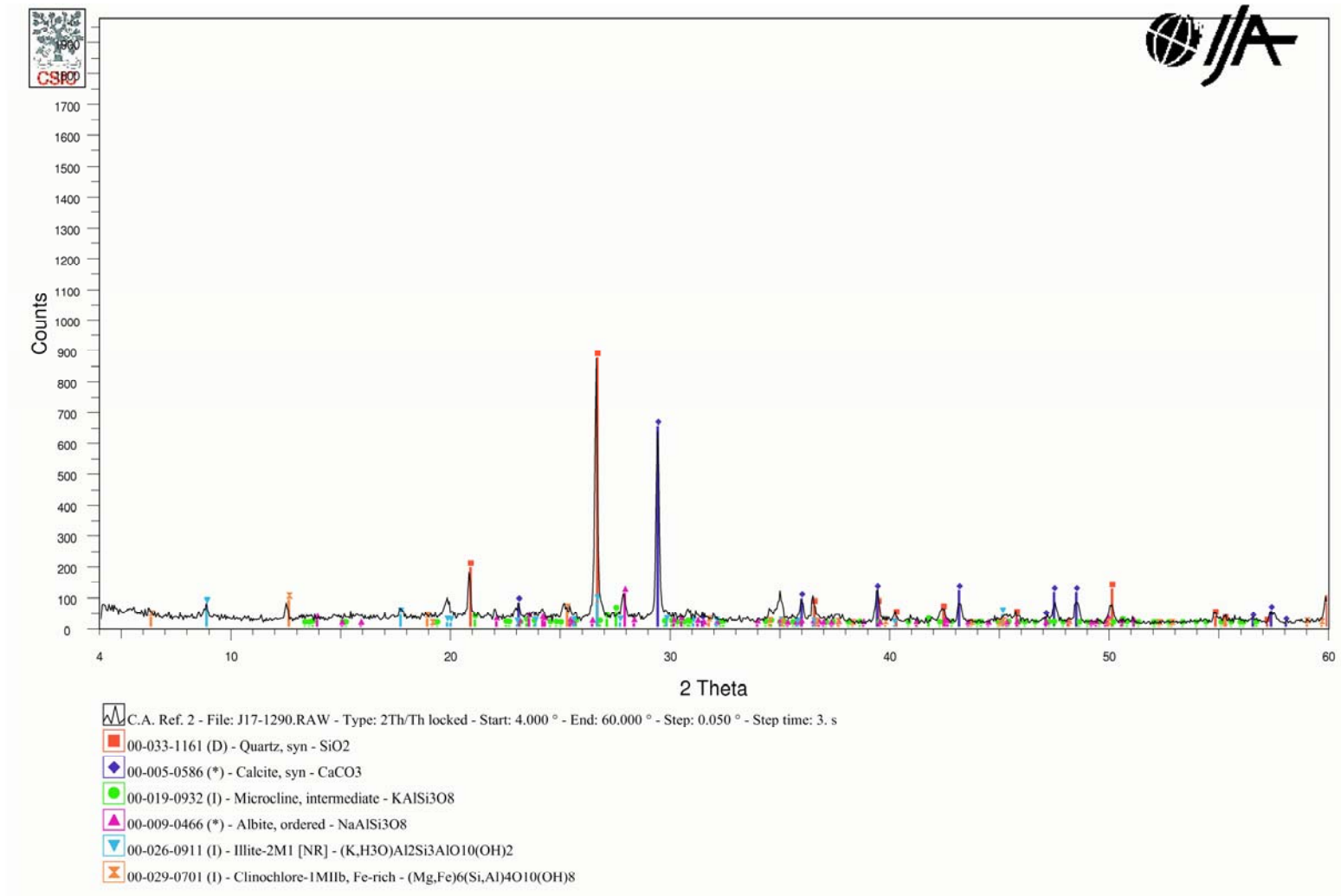


Figura 0-2. Diagrama de difracció de raigs-X del sòl 2

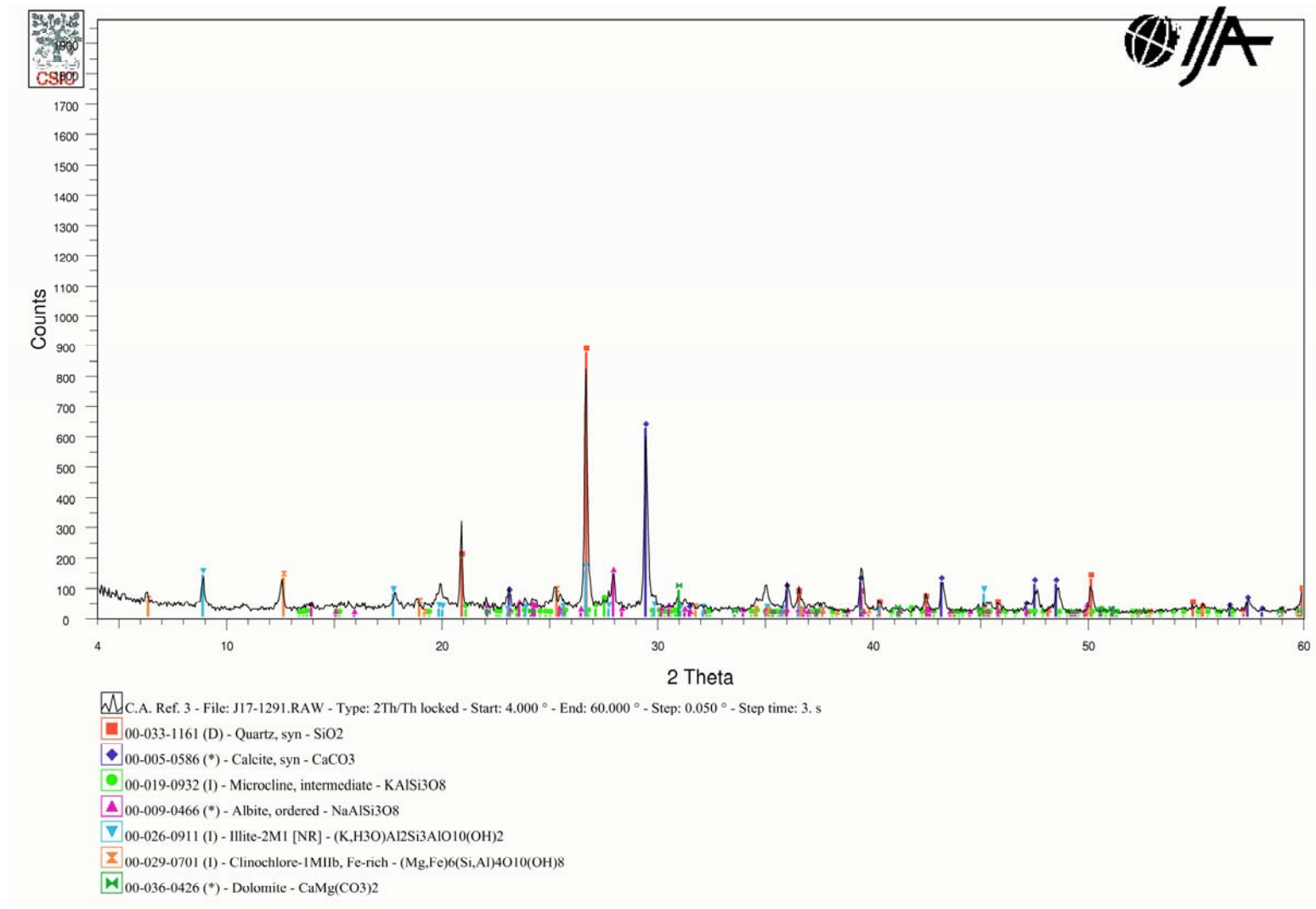


Figura 0-3. Diagrama de difracció de raigs-X del sòl 3

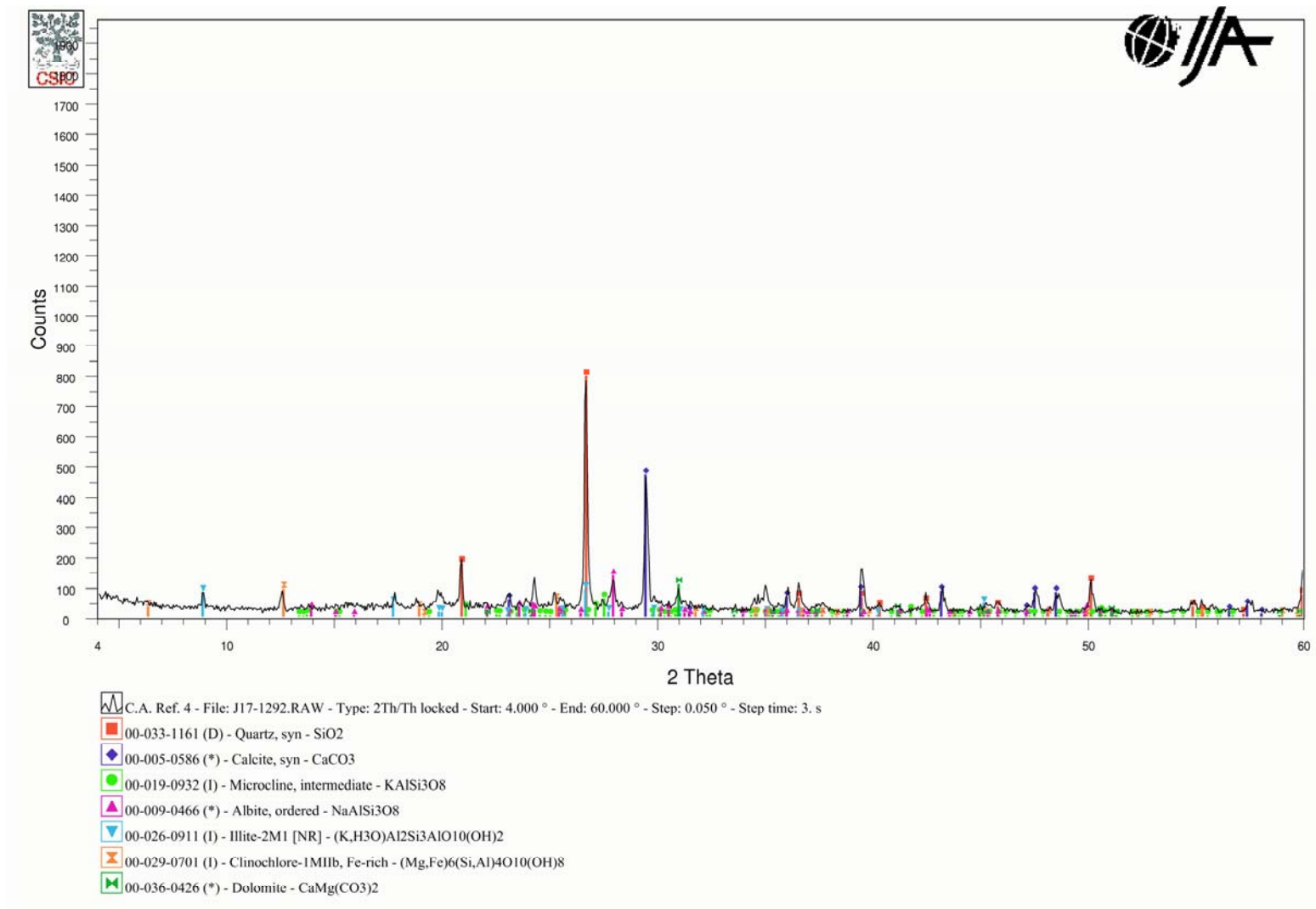


Figura 0-4. Diagrama de difracció de raigs-X del sòl 4

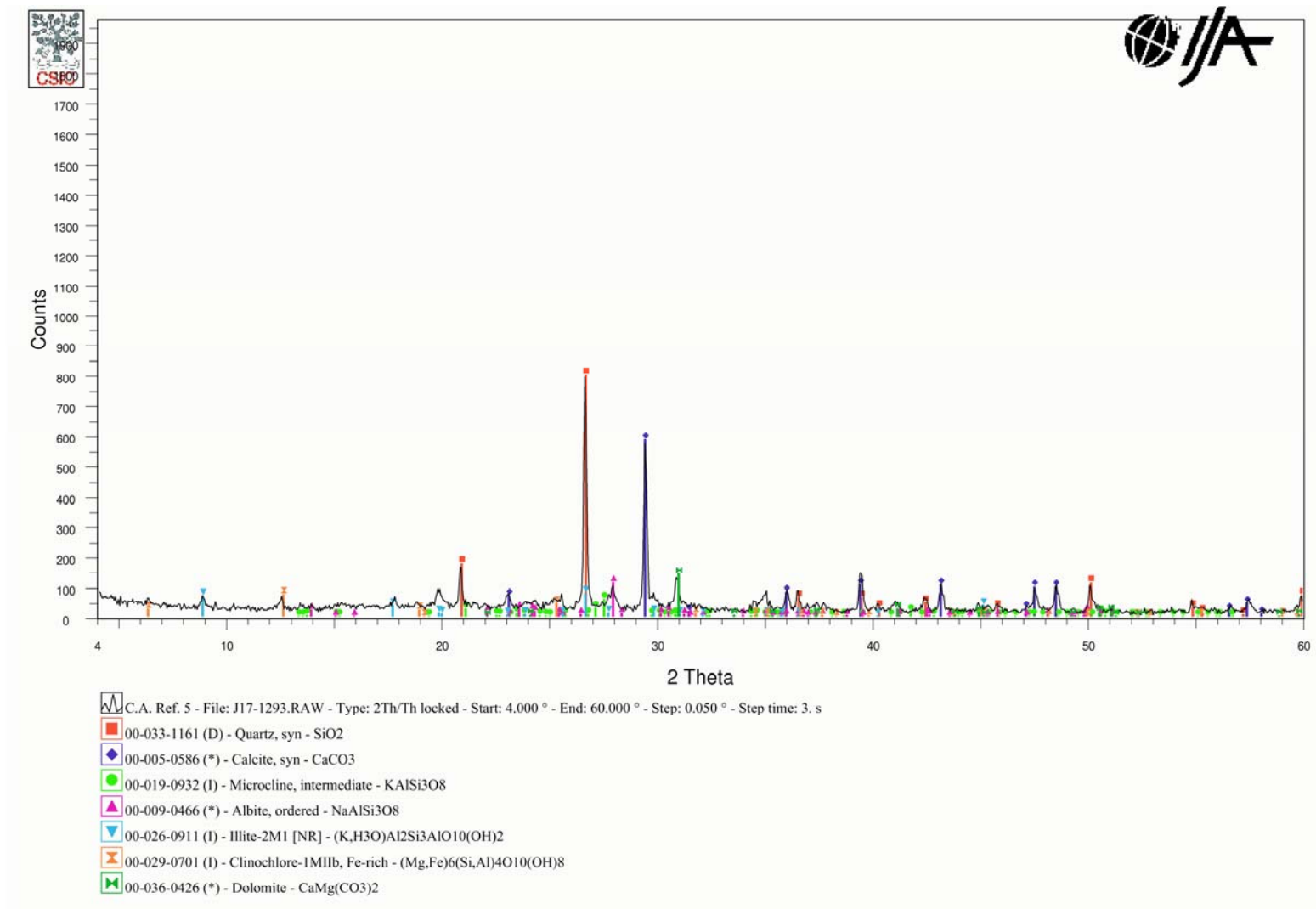


Figura 0-5. Diagrama de difracció de raigs-X del sòl 5

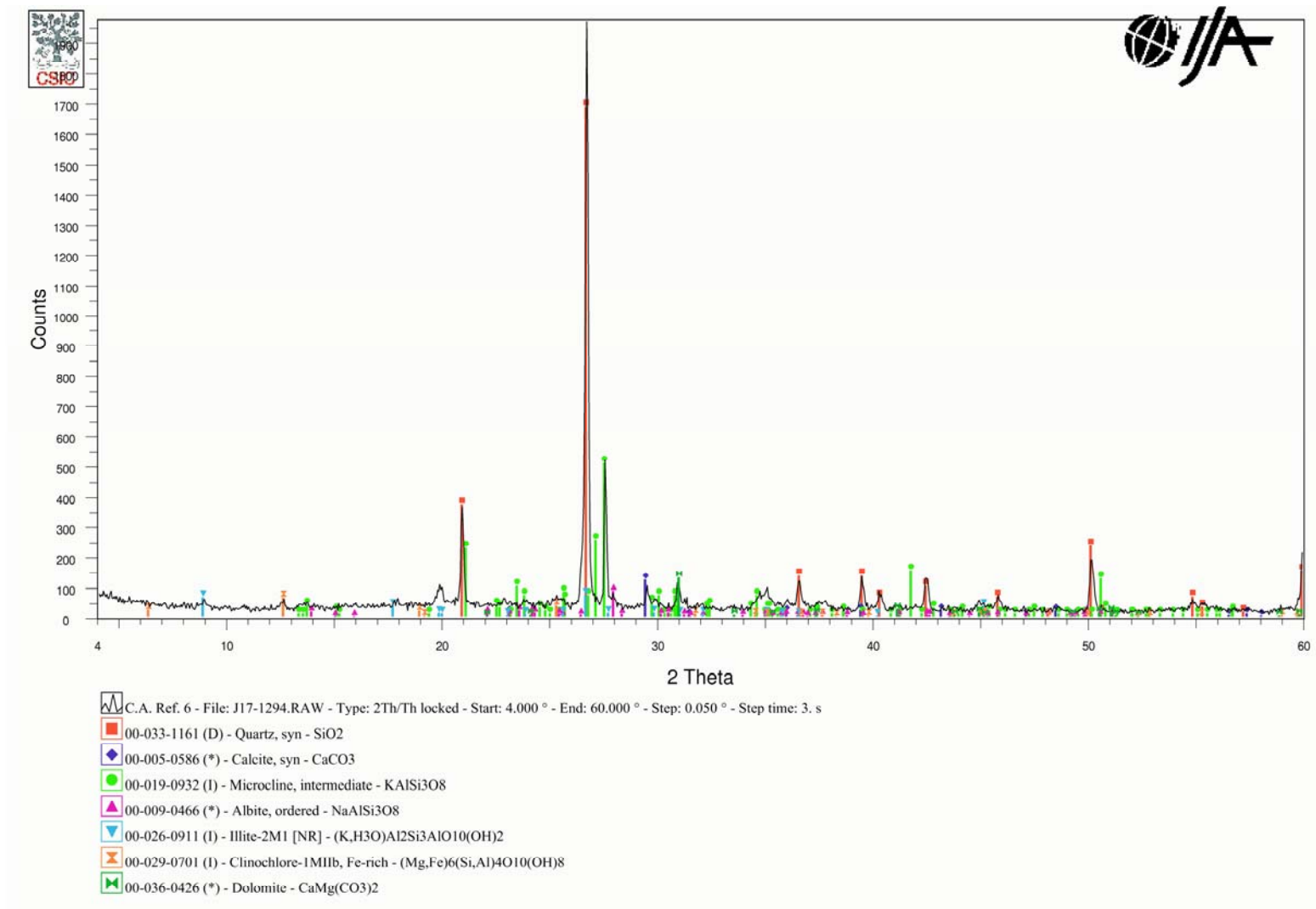


Figura 0-6. Diagrama de difracció de raigs-X del sòl 6

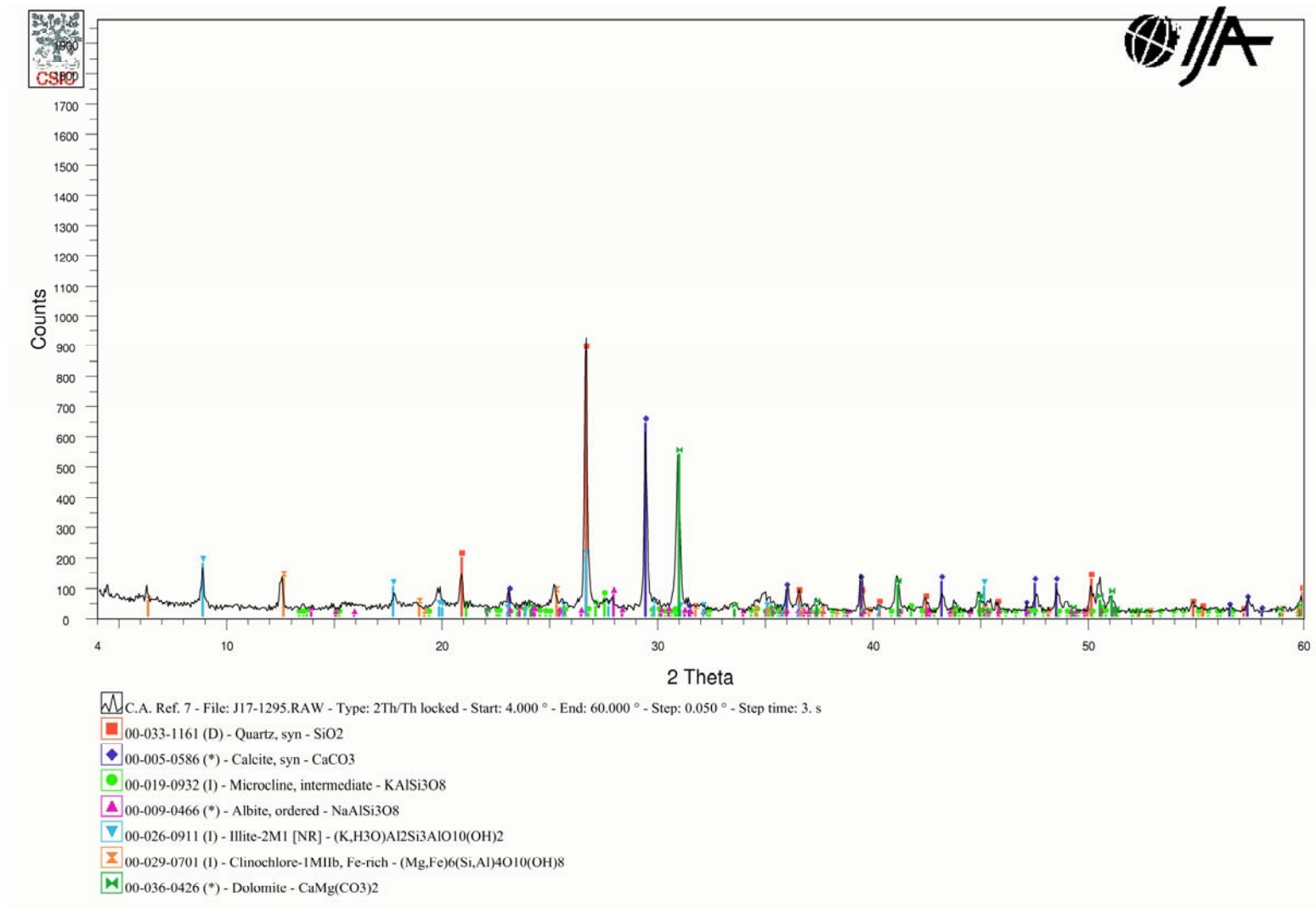


Figura 0-7. Diagrama de difracció de raigs-X del sòl 7

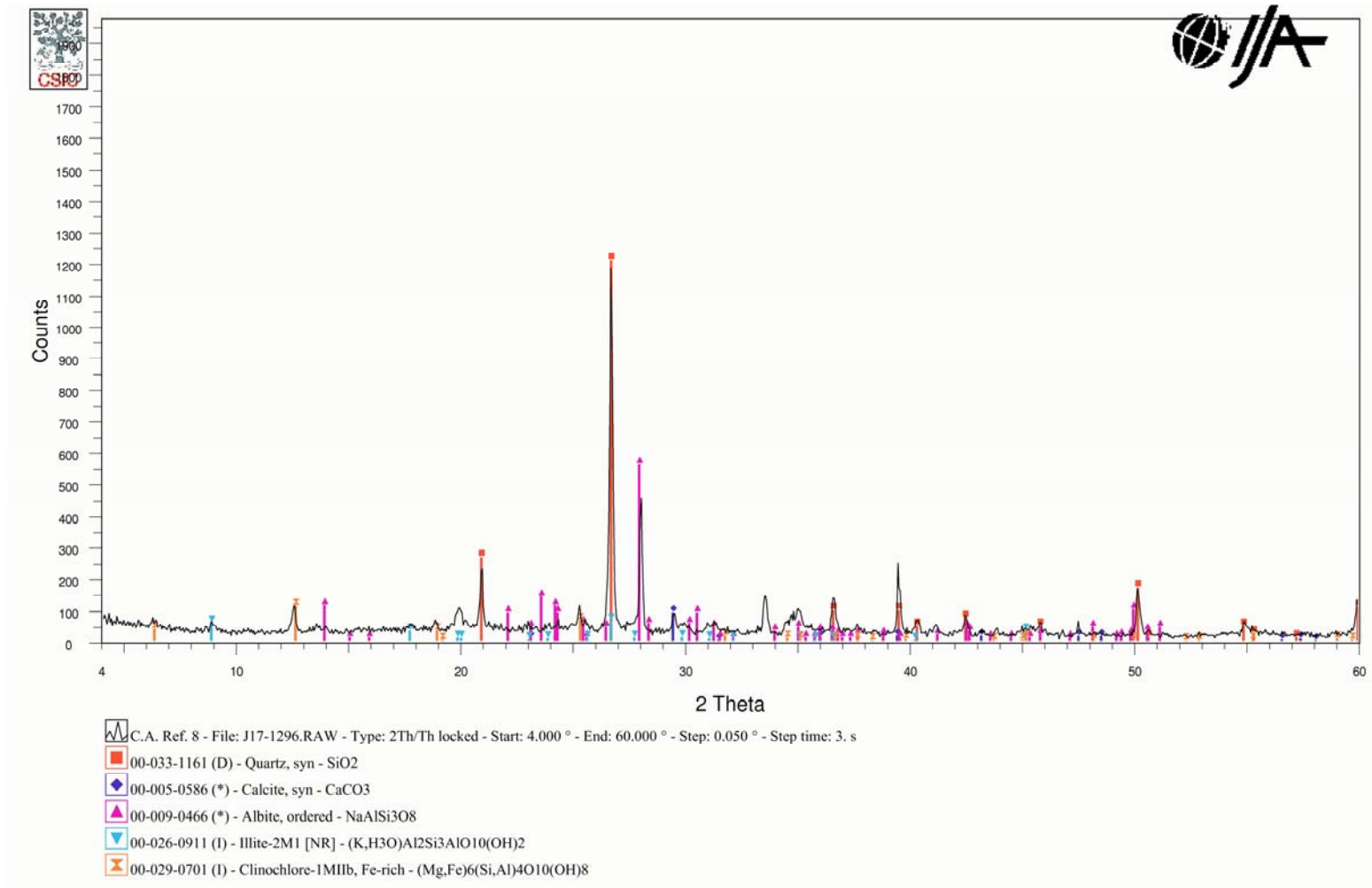


Figura 0-8. Diagrama de difracció de raigs-X del sòl 8

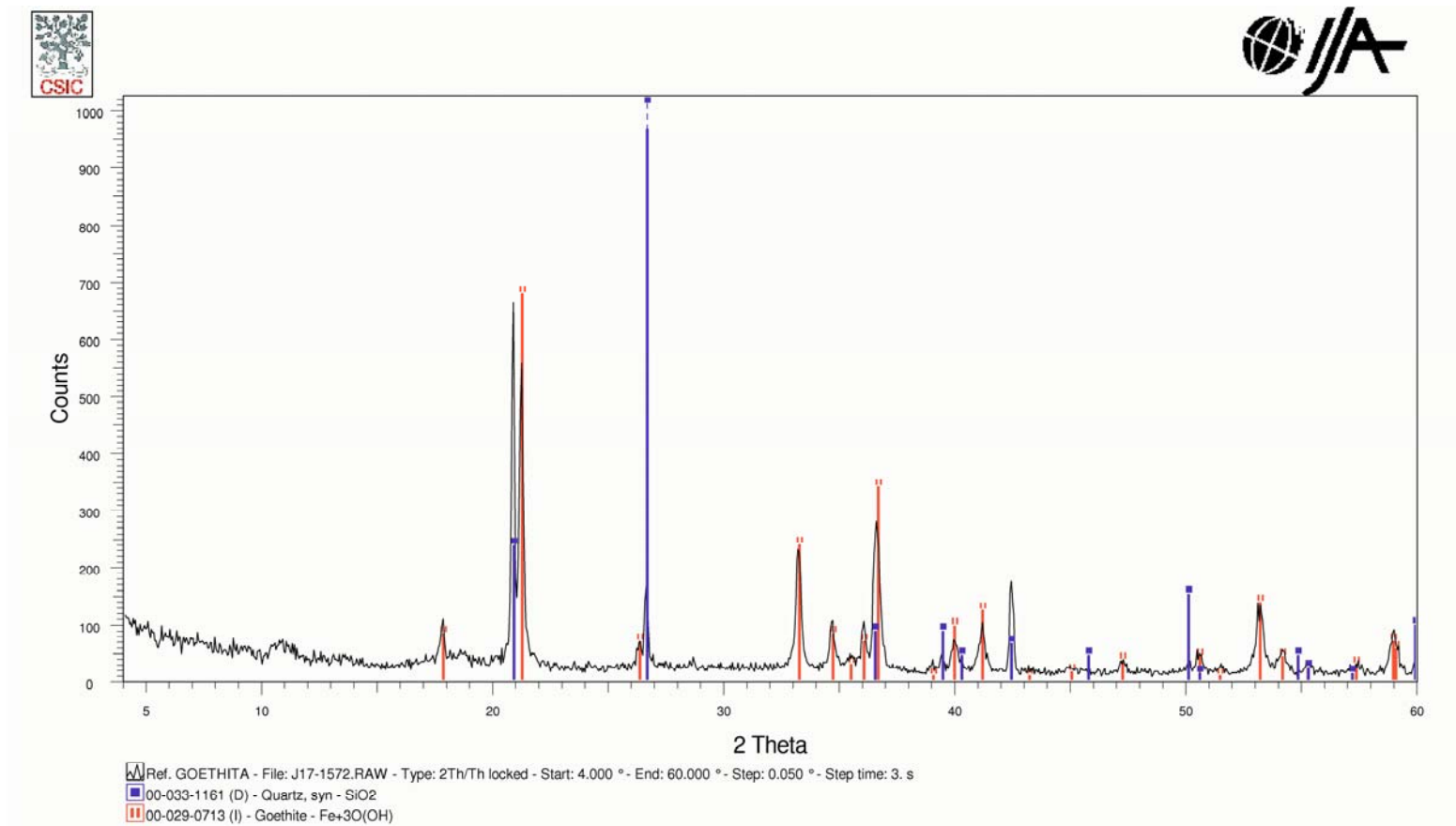


Figura 0-9. Diagrama de difracció de raigs-X de la mostra de goetita natural

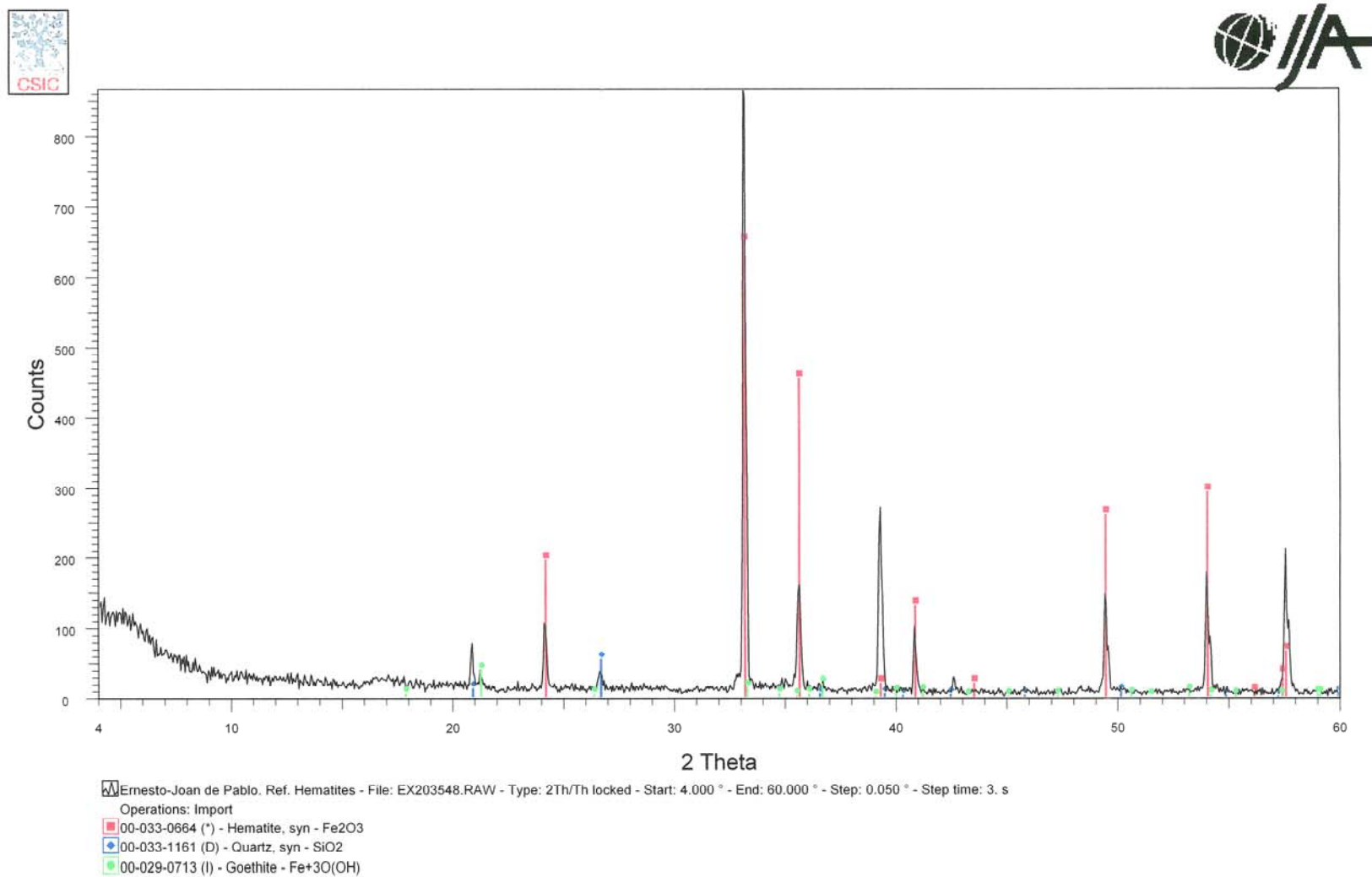


Figura 0-10. Diagrama de difracció de raigs-X de la mostra d'hematita natural

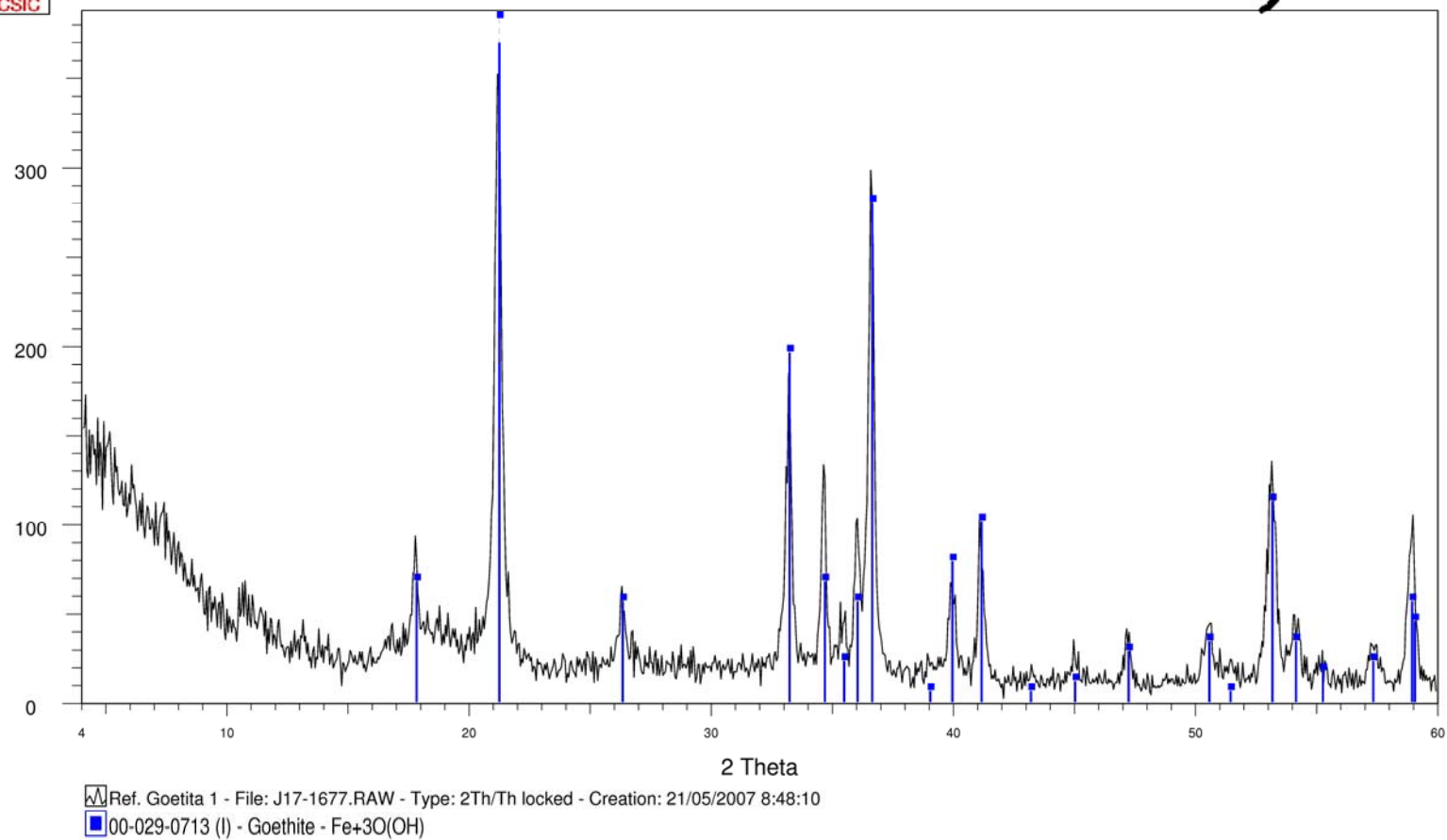


Figura 0-11. Diagrama de difracció de raigs-X de la mostra de goetita sintètica

I. 2 Reaccions i constants termodinàmiques

Taula I-1. Reaccions i constants termodinàmiques de Sb [1]

Reaccio	log K
$Sb(OH)_3 + 3 H^+ \leftrightarrow Sb^{+3} + 3 H_2O$	-0.01874
$Sb(OH)_3 + 2 H^+ \leftrightarrow Sb(OH)^{+2} + 2 H_2O$	1.19
$Sb(OH)_3 + H^+ \leftrightarrow Sb(OH)_2^+ + H_2O$	1.371
$2 Sb(OH)_3 + 4 H^+ \leftrightarrow Sb_2(OH)_2^{+4} + 4 H_2O$	3.545
$Sb(OH)_3 + H_2O \leftrightarrow Sb(OH)_4^- + H^+$	-11.70
$Sb(OH)_3 + 2 H_2O \leftrightarrow Sb(OH)_5 + 2 e^- + 2 H^+$	-22.33
$Sb(OH)_5 + H^+ \leftrightarrow Sb(OH)_4^+ + H_2O$	-2.28
$Sb(OH)_5 + H_2O \leftrightarrow Sb(OH)_6^- + H^+$	-2.82
$2 Sb(OH)_3 \leftrightarrow Sb_2O_3(s) + 3 H_2O$	8.40
$Sb(OH)_3 \leftrightarrow Sb(OH)_3(s)$	0.2327
$2 Sb(OH)_3 \leftrightarrow Sb_2O_3(cubic) + 3 H_2O$	11.44
$2 Sb(OH)_3 \leftrightarrow Sb_2O_3(rombic) + 3 H_2O$	10.00
$Sb(OH)_3 \leftrightarrow SbOOH(s) + H_2O$	4.371
$4 Sb(OH)_3 \leftrightarrow Sb_4O_6(s) + 6 H_2O$	18.53
$4 Sb(OH)_3 \leftrightarrow Sb_4O_6(cubic) + 6 H_2O$	18.56
$4 Sb(OH)_3 \leftrightarrow Sb_4O_6(rombic) + 6 H_2O$	17.71
$3 H^+ + 3 e^- + Sb(OH)_3 \leftrightarrow Sb(s) + 3 H_2O$	12.26
$2 Sb(OH)_3 \leftrightarrow Sb_2O_4(s) + 2 H_2O + 2 e^- + 2 H^+$	-1.68
$2 Sb(OH)_5 \leftrightarrow Sb_2O_5(s) + 5 H_2O$	7.4

Taula I-2. Reaccions i constants termodinàmiques de Se [2]

Reaccio	log K
$SeO_4^{2-} + 9 H^+ + 8 e^- \leftrightarrow HSe^- + 4 H_2O$	81.57
$HSe^- \leftrightarrow Se^{2-} + H^+$	-14.91
$H^+ + 1 HSe^- \leftrightarrow H_2Se$	3.85
$4 HSe^- \leftrightarrow Se_4^{2-} + 4 H^+ + 6 e^-$	13.38
$2 HSe^- \leftrightarrow Se_2^{2-} + 2 H^+ + 2 e^-$	-4.50
$3 HSe^- \leftrightarrow Se_3^{2-} + 3 H^+ + 4 e^-$	5.24
$SeO_4^{2-} + 2 H^+ + 2 e^- \leftrightarrow SeO_3^{2-} + 1 H_2O$	28.04
$SeO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HSeO_3^-$	8.36
$2 H^+ + SeO_3^{2-} \leftrightarrow H_2SeO_3$	11.0
$SeO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow HSeO_4^-$	1.75
$HSe^- \leftrightarrow Se(s) + H^+ + 2 e^-$	7.62

I.3 Referencies

1. Filella, M. and P.M. May. *Computer simulation of the low-molecular-weight inorganic species distribution of antimony(III) and antimony(V) in natural waters*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003. **67**(21): p. 4013-4031.
2. Nuclear Energy Agency (NEA). *Chemical Thermodynamics of Selenium 2005*: Elsevier.

I.4 Publicacions

I.4.1 Contribucions a congressos

J. de Pablo, V. Martí, M. Rovira, **X. Martínez**, J. A. Domènech, E. Realp y E. Márquez. *Development of concentration levels of metal and other elements in soils protective for human health and ecosystems in Catalonia (Spain)*. 9th International FZK/TNO Conference on Soil-Water Systems. Consoil 2005 Proceedings, 72-81 (2005)

X. Martínez, M. Rovira, F. Seco, V. Martí, J. de Pablo, J. A. Domènech, E. Realp y E. Márquez. *Determination of trace elements background and reference levels in top-soils of Catalonia*. 9th International FZK/TNO Conference on Soil-Water Systems. Consoil 2005 Proceedings, 358-370 (2005)

V. Martí, **X. Martínez**, M. Rovira, O. Gibert, F. Seco y J. de Pablo. *Coupling GIS, risk assessment and statistical methodologies to evaluate impact of contaminated sediments on ecosystems: maritime and fluvial cases of study*. 9th International FZK/TNO Conference on Soil-Water Systems. Consoil 2005 Proceedings, 913-921 (2005).

M. Rovira, J. de Pablo, I. Casas I., J. Giménez, F. Clarens y **X. Martínez-Lladó**. *Sorption of Molybdenum(VI) on Synthetic Magnetite*. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX. 932, 143-150 (2006).

X. Martínez-Lladó, M. Vilà, M. Rovira, V. Martí, J. de Pablo, M. Lozanitos y X. Berasategui. *Assessing trace element distribution in natural top-soils with geological maps: Catalonia case study*. 5th European Congress on Regional Geoscientific Cartography and Information Systems. Earth and Water. Vol. 1., 162-165 (2006).

X. Martínez-Lladó, M. Rovira, V. Martí, J. Giménez, J. de Pablo. *Antimony(V) sorption and mobility in calcareous soils*. Goldschmidt Conference 2008.

I.4.2 Articles en revistes indexades

Xavier Martínez-Lladó, Oriol Gibert, Vicens Martí, Sergi Díez, Javier Romo, Josep Maria Bayona, Joan de Pablo. *Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and tributyltin (TBT) in Barcelona harbour sediments and their impact on benthic communities*. Environmental Pollution, **149**, 104-113

M. Rovira, J. Giménez, M. Martínez, **X. Martínez-Lladó**, J. de Pablo, V. Martí y L. Duro. *Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite*. Journal of Hazardous Materials, **150**, 279-284 (2008).

X. Martínez-Lladó, M. Vilà, V. Martí, M. Rovira, J.A. Domènech y J. de Pablo. *Trace element distribution in top-soils of Catalonia: background and reference values and relationship with regional Geology*. Environmental Engineering Science (2008) En premsa.

X. Martínez-Lladó, J. de Pablo, J. Giménez, C. Ayora, V. Martí, and M. Rovira. *Sorption of Antimony (V) onto Synthetic Goethite in Carbonate Medium*. Solvent Extraction and Ion Exchange, **26**, 1-12 (2008).