

Mobility of lead and antimony in shooting range soils

Doctoral Thesis

Author(s):

Xifra Olivé, Irene

Publication date:

2006

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005284222>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Doctoral Thesis ETH No. 16689

MOBILITY OF LEAD AND ANTIMONY IN SHOOTING RANGE SOILS

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of Doctor of Natural Sciences

presented by

IRENE XIFRA OLIVÉ

Diploma in Chemistry, University of Girona
born 21.11.1977
citizen of Spain

accepted on the recommendation of
Prof. Ruben Kretzschmar, examiner
Prof. Rainer Schulin, co-examiner
PD Dr. Andreas C. Scheinost, co-examiner

2006

ABSTRACT

Shooting activities are a major source for Pb and Sb contamination in many soils worldwide. In Switzerland, there are more than 2000 shooting ranges for the regular shooting practice of civilian militia and sports clubs. In 1994, for example, 400-500 tons of Pb were released into the environment as a result of shooting activities (BUWAL and EMD, 1997), in addition to 10-25 tons of Sb (Scheinost et al., 2006). Once bullets are deposited onto the soil, the surface of the metallic Pb core is slowly oxidized to Pb(II). Consequently, elevated concentrations of Pb in top and subsoils and in surface waters and plants are found at shooting ranges. Knowledge on the corrosion mechanism of Sb from the bullet is limited, and reports on Sb concentrations in soils are still scarce. At rifle and gun shooting ranges, which are very common in Switzerland, bullets are shot towards fixed targets located just in front of a berm that serves to prevent bullets from going further. Nevertheless, very high heavy metal concentrations can also be found behind the berm. These areas have often been neglected in terms of environmental impact, and they are commonly natural ecosystems (e.g. forests), thus possibly threatening the ecosystem health. Although Pb binds tightly to soil particles, some studies have shown that preferential flow can lead to Pb transport into the subsoil, bypassing the soil matrix (Bundt et al., 2000; Bundt et al., 2001; Camobreco et al., 1996).

The overall objective of this research was to assess the potential risk of Pb and Sb leaching from highly polluted soils near shooting ranges into the subsoil and ground water, and to determine the factors influencing the mobility of Pb and Sb in the soil. For our study, we selected two forest soils with contrasting soil properties located 15 m and 6 m behind the berms of the shooting ranges of Losone and Zuchwil, respectively. The Losone soil was strongly acidic and very rich in soil organic matter; the Zuchwil soil exhibited slightly acidic to neutral pH values and a high content of Fe-(hydr)oxides. Our experiments and techniques used to study the mobility of Pb and Sb were: i) tracer irrigation experiments to investigate whether Pb and Sb are transported into the subsoil along preferential flow paths (PFP) ii) X-ray absorption spectroscopy and sequential extractions to determine the most important species of Pb (and Sb), which has implications for their availability to organisms, iii) analysis of pore water collected from different soil depths a) using suction cups to monitor Pb and Sb concentrations flowing through the soil, and b) by centrifugation of moist soil samples after incubation to determine (quasi-)equilibrium concentrations, iv) water-saturated column leaching experiments to investigate the release of Pb and Sb from the highly polluted topsoil (0-5 cm).

Field tracer experiments demonstrated that Pb and Sb are indeed transported into the subsoil along PFP, despite the strong decrease in concentrations with depth. Transport along PFP in the Losone soil occurred at least down to a soil depth of 70 cm and appeared to be more pronounced for Pb than for Sb. In Zuchwil, significantly high Pb and Sb concentrations in PFP were observed down to 30 cm soil depth, with a more pronounced transport for Sb than for Pb.

Lead formed predominantly inner-sphere bonds with soil organic matter in both topsoils. In the Zuchwil topsoil, in addition, Pb formed inner-sphere complexes with Fe or Mn-(hydr)oxides. Nevertheless, a great fraction of Pb appeared to be easily available in both topsoils. In a related study Scheinost et al. (2006) showed that Sb was mainly present as Sb(0) in the Losone soil and as Sb(V) sorbed to Fe-(hydr)oxides in Zuchwil.

Lead concentrations in pore water in equilibrium with the soil solid phase were similar in both soils, whereas Sb concentrations were one to two orders of magnitude higher in the soil with higher pH (Zuchwil). Averaged Pb concentrations in equilibrium with the Losone subsoil (~63 cm depth) and averaged Pb and Sb concentrations in equilibrium with the Zuchwil subsoil (~53 cm depth) exceeded the EU concentration guidelines for drinking-water (The Council of the European Union, 1998) of 10 µg/L Pb and 5 µg/L Sb, respectively. Pore water obtained with suction devices resulted in similar Sb concentrations, but in slightly lower DOC concentrations and in one order of magnitude lower Pb concentrations. This difference in Pb (and DOC) concentrations possibly indicates slow desorption kinetics of Pb (and DOC), since pore water from suction devices was mostly obtained during rain events when the movement of water is faster.

Desorption of Pb, Sb (and DOC) from the topsoil was kinetically controlled, as shown with water-saturated column experiments. Lead leaching under the influence of acid rain from the topsoils studied appeared to be very high. Nevertheless, Pb concentrations decreased exponentially. Antimony leaching was very different for the two topsoils studied. In the Losone topsoil, initial Sb concentrations were relatively low (~0.15 mg/L), but remained constant or increased slightly when the influent was pH 5 or 4. In contrast to Losone, very high Sb concentrations (>1 mg/L Sb) were initially released from the Zuchwil topsoil, decreasing only weakly in the beginning. The Sb leaching curves suggested the existence of two distinct pools of Sb. Antimony(III) concentrations in topsoil leachates were very small.

We conclude that there is a risk for groundwater contamination at very long term if the soil is not remediated. Furthermore, the topsoils investigated present a direct risk to host organisms due to the high proportion of labile Pb fraction.

RESUMÉ

De part le monde, le tir est une des principales sources de contamination des sols par le plomb (Pb) et l'antimoine (Sb). En Suisse, il y a plus de 2000 champs de tir dédiés aux pratiques militaires et sportives. Ainsi, en 1994, les activités liées au tir ont été la cause du déversement dans l'environnement, de 400 à 500 tonnes de Pb (BUWAL and EMD, 1997), et de 10 à 25 tonnes de Sb (Scheinost et al., 2006). Une fois en contact avec le sol, la surface métallique plombée des balles s'oxyde lentement en Pb(II). Par conséquent, on trouve de fortes concentrations de Pb dans les sols superficiels et les sous-sols, ainsi que dans les eaux de surface et dans les plantes. La connaissance des mécanismes de corrosion de Sb contenue dans les balles est limitée, et les rapports sur les concentrations de Sb dans les sols sont rares. Sur les champs de tir suisses, les balles sont tirées en direction de cibles fixes derrière lesquelles se trouve une butte permettant de stopper et de contenir la majeure partie des balles. Cependant, de très fortes concentrations de métaux lourds peuvent être observées derrière les buttes. Ces espaces-ci ont souvent été négligés en terme d'impact sur l'environnement, alors qu'ils sont souvent des écosystèmes naturels (p. ex. des forêts) dont la santé est potentiellement menacée. Bien que Pb se rattache solidement aux particules du sol, certaines études ont montré que des chemins d'écoulements préférentiels (CEP) peuvent conduire au transport du Pb jusque dans les sous-sols, en évitant la matrice du sol (Bundt et al., 2000 ; Bundt et al., 2001 ; Camobreco et al., 1996).

L'objectif premier de cette étude visait la détermination des risques de lessivage de Pb et Sb des sols très pollués, aux environs des champs de tir, vers les sous-sols et les nappes phréatiques, et la détermination des facteurs influençant la mobilité de Pb et Sb dans les sols. Dans le cadre de notre étude, nous avons sélectionné deux terrains forestiers aux propriétés contrastées aux champs de tir de Losone (TI) et Zuchwil (SO), situés respectivement à 15 m et 6 m derrière les butes d'impact. Le sol de Losone était fortement acide et très riche en matière organique, tandis que le sol de Zuchwil était plutôt faiblement acide voire neutre et doté de fortes concentrations d'(hydr)oxydes de fer. Nos expériences visant à étudier la mobilité de Pb et Sb ont utilisé les techniques suivantes: i) irrigation du sol avec un traceur afin d'investiguer si Pb et Sb sont transportés dans le sous-sol le long des CEP; ii) spectroscopie par absorption de rayons X et extractions séquentielles pour déterminer les espèces majeures de Pb (et Sb), lesquelles ont une implication sur sa biodisponibilité; iii) analyse de l'eau interstitielle prélevée à différentes profondeurs du sol a) en utilisant des outils à succion pour surveiller les concentrations de Pb et Sb qui s'écoulent à travers le sol, et b) par centrifugation d'échantillons de sol humecté après incubation, afin de déterminer

des concentrations en état de (quasi-)équilibre ; iv) expériences de lixiviation en colonne de sol saturé afin d'étudier la mobilité de Pb et Sb présents dans les sols superficiels (0-5 cm) extrêmement pollués.

Nos expériences de traçage ont démontré que Pb et Sb sont en fait transportés dans les sous-sols le long des CEP, bien que la forte diminution des concentrations en fonction de la profondeur. Dans le sol de Losone, le transport via les CEP était manifeste jusqu'à environ 70 cm de profondeur et s'est avéré être plus prononcé pour Pb que pour Sb. Dans le sol de Zuchwil, le transport via les CEP était manifeste jusqu'à environ 30 cm de profondeur et s'est avéré être plus prononcé pour Sb que pour Pb.

Le Plomb formait principalement des complexes de sphère interne avec les matières organiques du sol dans les deux sols superficiels. De plus, dans les échantillons de Zuchwil, Pb formait des complexes de sphères interne avec des (hydr)oxydes de Fe ou Mn. Néanmoins, une grande proportion du Pb contenu dans les deux types de sols s'est avérée être disponible. Une étude conjointe, (Scheinost et al., 2006) a montré que Sb était principalement présent sous forme Sb(0) dans le sol de Losone, et sous forme Sb(V) adsorbé à des (hydr)oxydes de fer dans le sol de Zuchwil.

Les concentrations de Pb dans les eaux interstitielles en équilibre avec la phase solide du sol étaient similaires pour les deux types de sols, alors que les concentrations de Sb étaient une à deux fois plus élevées dans le sol de pH élevé (Zuchwil). Les concentrations moyennes de Pb pour Losone (~63 cm de profondeur), ainsi que les concentrations moyennes de Pb et Sb pour Zuchwil (~53 cm de profondeur) se sont révélées être supérieures aux recommandations de l'Union Européenne (The Council of the European Union, 1998), à savoir 10 µg/L pour Pb et 5 µg/L pour Sb. En comparaison des concentrations relevées par le méthode de centrifugation, l'eau interstitielle prélevée avec des outils à succion résultait en concentrations de Sb similaires, mais en concentrations en carbone organique dissous (COD) légèrement plus basses et en concentrations de Pb dix fois moindres. Cette différence de concentrations de Pb (et de COD) suggère une cinétique de desorption de Pb (et de COD) lente, puisque l'eau interstitielle prélevée avec les outils à succion était généralement récoltée par temps pluvieux, lorsque le mouvement de l'eau par infiltration est plus rapide.

La desorption de Pb, et Sb (et de COD) des sols superficiels était contrôlé cinétiquement, comme l'ont montré les expériences d'écoulement en colonne. Le lessivage du Pb dans les sols superficiels sous l'influence de la pluie acide s'est avéré être très élevé. Toutefois, les concentrations de Pb diminuaient de manière exponentielle au cours du lessivage. Le lessivage de Sb s'est avéré être très différent dépendant du type du sol. Les concentrations

initiales de Sb libérées par le sol superficiel de Losone étaient relativement basses (~ 0.15 mg/L), mais restaient constantes ou en légère augmentation lorsque le pH de l'affluent était proche de pH 4 or 5. Par rapport à Losone, les concentrations initiales de Sb libérés par le sol superficiel de Zuchwil étaient très élevées (>1 mg/L Sb), et ne diminuaient que légèrement au début du lessivage. Les courbes de lessivage de Sb suggèrent l'existence de deux sources distinctes de Sb. Les concentrations de Sb(III) dans les écoulements des sols superficiels étaient très faibles.

Nous concluons qu'il existe un risque de contamination des nappes phréatiques à très long terme si les sols ne sont pas décontaminés. De plus, les sols superficiels étudiés présentent un risque direct pour les organismes du fait de la forte proportion de la fraction labile du Pb.