

Natuurlijke immobilisatie van zware metalen in de bodem

J. Harmsen

A. van den Toom

J. Bril

Alterra-rapport 357

Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte, Wageningen, 2001

REFERAAT

Harmsen, J., A. van den Toorn & J. Bril, 2001. *Natuurlijke immobilisatie van zware metalen in de bodem*. Wageningen, Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte. Alterra-rapport 357. 54 blz. 7 fig.; 11 tab.; 13 ref.

In Nederland zijn grote hoeveelheden licht, met zware metalen, verontreinigde grond en baggerspecie aanwezig. Een eenvoudige methode om hier mee om te gaan is immobilisatie van de zware metalen in de vorm van sulfiden. Hiervoor is het noodzakelijk dat de grond of baggerspecie anaëroob onder aanwezigheid of toevoer van sulfaat wordt opgeslagen. Risico van dit concept van natuurlijke immobilisatie is, als gedurende een periode niet kan worden voldaan aan de randvoorwaarden, er weer hermobilisatie kan optreden. Dit risico is onderzocht.

Het grootste risico is een onverwachte verlaging van het grondwaterpeil of het optreden van een extreem droge periode. Dit is gesimuleerd in het Rhizotron van Wageningen-UR. Er is gebruik gemaakt van een baggerspecie met verhoogde concentraties zink en cadmium. In de uitgangssituatie bevatte het poriewater verhoogde hoeveelheden zware metalen. Opnieuw vastleggen van de zware metalen in sulfiden vereiste ca. 50 dagen.

Hierna zijn grondwaterpeilen verlaagd en is een extreem droog jaar gesimuleerd. Dit zorgde boven in de specie voor sulfaatvorming wat werd gevolgd door mobilisatie van zware metalen. Dit proces duurde 4 maanden of langer, waarbij de aanwezigheid van gewas het proces versnelde.

Op die plekken in de specie waar geen aërobie werd aangetroffen is waargenomen dat de zware metalen op den duur sterker worden gebonden, wat resulteert in lagere concentraties. Deze waarden lagen onder de streefwaarde voor water.

Resultaten van het onderzoek zijn vertaald naar adviezen voor de inrichting van locaties voor natuurlijke immobilisatie. Aangegeven is waarmee rekening moet worden gehouden bij het herstel van de situatie na een verstoring.

Trefwoorden: Zware metalen, immobilisatie, grond, baggerspecie, sulfiden

ISSN 1566-7197

Dit rapport kunt u bestellen door NLG 33,00 (€14,-) over te maken op banknummer 36 70 54 612 ten name van Alterra, Wageningen, onder vermelding van Alterra-rapport 357. Dit bedrag is inclusief BTW en verzendkosten.

© 2001 Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte,
Postbus 47, NL-6700 AA Wageningen.
Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: postkamer@alterra.wag-ur.nl

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Alterra.

Alterra aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Inhoud

Samenvatting	5
Summary	7
1 Inleiding	9
2 Belangrijkste sturende factoren	11
2.1 Sulfide chemie	11
2.2 Grondwaterstand	14
3 Opzet van het project	16
3.1 De gebruikte rhizotrons	17
3.2 De gebruikte specie	19
3.2.1 Bemonstering van de waterfase	20
3.2.2 Meting in de waterfase	21
3.2.3 Waterhuishouding specie	21
3.3 Van concentraties naar activiteiten	23
4 Resultaten	26
4.1 Uitgangssituatie	26
4.1.1 Concentraties in de aangebrachte specie	26
4.1.2 Concentraties in het poriewater	26
5 Discussie	28
5.1 Te gebruiken toetswaarden	28
5.2 Startfase, vastlegging in sulfiden	28
5.3 Effecten waterbeheer	29
5.3.1 Gedrag zwavel	29
5.3.2 Gedrag verontreinigingen	31
5.3.3 Overige zware metalen	33
5.3.4 Overige parameters	34
5.4 Uitdroging van de bakken	35
6 Conclusies en aanbevelingen	38
6.1 Conclusies	38
6.2 Aanbevelingen	39
Literatuur	42
Aanhangsels	
1. Meetresultaten in de watermonsters	44
2. Meetresultaten tijdens het uitdrogen van de bakken	52

Samenvatting

In Nederland zijn grote hoeveelheden met zware metalen verontreinigde grond en baggerspecie aanwezig die te schoon zijn om te reinigen, maar te vuil om ergens functioneel of multifunctioneel te kunnen toepassen. Deze gronden worden of gestort in een grootschalig depot of sanering van de licht vervuilde locatie blijft achterwege vanwege de onaanvaardbare hoge kosten. Voor deze gronden en species is er behoefte aan goedkopere alternatieven.

Een relatief eenvoudig alternatief is immobilisatie van de zware metalen in de vorm van sulfiden. Hiervoor is het noodzakelijk dat de grond of baggerspecie anaëroob onder aanwezigheid of toevoer van sulfaat wordt opgeslagen. Anaërobie kan worden gestuurd door gebruik te maken van een hoge grondwaterstand. De te bergen grond moet volledig verzadigd zijn met water. Aanvoer van een lage concentratie sulfaat kan in de praktijk via kwel worden gerealiseerd. Dit gebruik van natuurlijke processen wordt 'natuurlijke immobilisatie' genoemd. Bij het handhaven van de noodzakelijke randvoorwaarden (anaërobie en aanvoer sulfaat) kan dit een zeer duurzaam proces zijn. Risico van dit concept is dat als gedurende een periode niet kan worden voldaan aan de randvoorwaarden er weer mobilisatie kan optreden, wat leidt tot verhoogde concentraties aan zware metalen in de waterfase. Dit risico is in het onderhavige onderzoek nader bestudeerd.

Het grootste risico is dat het systeem niet meer anaëroob is. Dat kan worden veroorzaakt door een onverwachte verlaging van het grondwaterpeil of het optreden van een extreem droge periode. Dit kan niet in de praktijk worden onderzocht, omdat het weer nu eenmaal niet beïnvloedbaar is. Daarom is gebruik gemaakt van het Rhizotron van Wageningen-UR. Deze faciliteit bestaat uit een aantal grote bakken waarin een grondwaterpeil kan worden ingesteld. Bij regen sluit zich automatisch een dak boven het rhizotron, waardoor ook de hoeveelheid neerslag zelf kan worden ingesteld. In de bakken is een sulfaathoudende kwel gesimuleerd.

Voor het onderzoek is gebruik gemaakt van een half gerijpte baggerspecie afkomstig uit Maastricht. Deze specie bevatte verhoogde concentraties zink en cadmium. Door het vullen van de bakken was er oxidatie opgetreden en bevatte het poriewater (bodemvocht) in de specie verhoogde hoeveelheden zware metalen. Herstel van de situatie waarbij de zware metalen werden vastgelegd in sulfiden vereiste ca. 50 dagen.

Nadat vorming van metaalsulfiden is vastgesteld zijn de grondwaterpeilen verlaagd. In één bak constant, en in twee andere bakken zijn fluctuerende hoge en lage peilen ingesteld. Via de berekening is een extreem droog jaar gesimuleerd. Verlaging van het grondwater peil zorgde boven in de specie (20 cm-mv) voor aërobe omstandigheden, waardoor sulfaatvorming optrad gevolgd door mobiliseren van zware metalen. Dit is echter geen momentaan proces en duurde onder de gebruikte

experimentele omstandigheden en aanwezigheid van gewas (koolzaad in dit onderzoek) minimaal 4 maanden. Bij afwezigheid van gewas en daardoor een verminderde verdamping waren enkele maanden meer nodig. De extra uitdroging vond plaats in de bewortelde zone. Beworteling in de te bergen specie of grond dient daarom te worden voorkomen. Pas na extreme uitdroging ten gevolge van het volledig achterwege laten van neerslag, vond oxidatie van sulfiden op grotere diepte plaats.

Op plekken in de specie waar de specie anaëroob bleef is waargenomen dat de zware metalen gedurende de duur van het onderzoek sterker worden gebonden, wat resulteert in lagere metaalconcentraties in het poriewater. Deze waarden lagen onder de streefwaarde voor grondwater.

Geconcludeerd kan worden dat natuurlijke immobilisatie van zware metalen goed toepasbaar is als verontreinigde grond of specie wordt opgeslagen onder natte sulfaatreducerende omstandigheden. Op termijn zullen de risico's zelfs afnemen door een grotere stabiliteit van de gevormde metaalsulfiden. Resultaten van het onderzoek zijn vertaald naar adviezen voor de inrichting van locaties voor het bergen van grond en baggerspecie. Ook is aangegeven waarmee rekening moet worden gehouden bij het herstel van de situatie, indien door extreem droge omstandigheden het systeem verstoord is geraakt.

Gebieden met een hoge grondwaterstand en aanvoer van sulfaat via de kwel zijn in Nederland ruim voorhanden. Hoe groot het potentieel beschikbare areaal is, is niet onderzocht, maar er mag wel gesteld worden dat het aanbod van locaties die voldoen aan de voornoemde randvoorwaarden de verdere ontwikkeling van natuurlijke immobilisatie niet in de weg hoeft te staan. Belangrijker is echter de maatschappelijke acceptatie. Zijn er voldoende locaties beschikbaar waar qua planning baggerspecie kan worden opgeslagen? Hierop kan alleen een antwoord worden gegeven als regionale wensen en problemen in hun onderling samenhang wordt bekeken. Het werkelijk toepassen van natuurlijke immobilisatie is dan onderdeel van ruimtelijke planvorming.

Summary

In the Netherlands, lightly with heavy metals polluted soils and sediments are present in large quantities. A simple way to deal with this problem is immobilisation of the heavy metals as sulphides. In order to do this, the soil or sediment has to be stored under anaerobic circumstances with a supply of sulphate. Risk of this concept of natural immobilisation is that during a certain period it is impossible to meet the necessary boundary conditions. This risk has been investigated.

The greatest risk is an unexpected drop of the groundwater level or the occurrence of an extreme dry period. This has been simulated in the Rhizotron of Wageningen-UR. A sediment polluted with zinc and cadmium has been used. At the start of the experiment the concentration of the heavy metals in the pore water was high. About 50 days were needed to immobilise these heavy metals as sulphides.

After this immobilisation the groundwater level has been lowered and an extreme dry year has been simulated. This leads to formation of sulphates in the upper part of the sediment, followed by mobilisation of the heavy metals. This has taken 4 months or more. Presence of vegetation increases the speed of this process.

On places where no oxidation could occur, the formed sulphides became more stable resulting in a decreasing concentration of the heavy metals in the pore water. The measured values were below the target values for water.

Natural immobilisation is applicable under wet circumstances and sulphate reducing conditions. Results of the research have been used to give advice for the construction of locations for natural immobilisation and how to repair the situation after disturbance.

1 Inleiding

In Nederland hebben we te maken met grote grondstromen, zowel land- als waterbodems, die in lichte mate verontreinigd zijn met zware metalen (klasse 2 en 3, maar ook een lichte overschrijding van de klasse 3-grens. Tot ver in de jaren negentig was er onduidelijkheid hoe met deze grondstromen om te gaan. Ze waren te schoon om te reinigen, maar te vuil om multifunctioneel te kunnen toepassen. Na het tot stand komen van het Bouwstoffenbesluit kwam er ruimte voor het functioneel toepassen van licht verontreinigde bodem. Als grond aan bepaalde voorwaarden met betrekking tot samenstelling en uitloging voldoet, kan hij functioneel worden gebruikt binnen vastgelegde voorwaarden. Hierdoor namen de mogelijkheden voor hergebruik van licht verontreinigde of nog niet volledig gereinigde bodem toe. Nog steeds zijn er echter grote hoeveelheden specie die niet kunnen worden toegepast, omdat de gehalten aan zware metalen de criteria uit het Bouwstoffen besluit niet overschrijden en reinigen economisch gezien niet mogelijk is. .

Bij het storten, maar ook bij hergebruik van lichtverontreinigde grond en baggerspecie wordt aandacht besteed aan de isolatie. Dit zijn in zijn algemeenheid kunstmatige voorzieningen, die tot doel hebben de verontreinigde grond te schermen van de omgeving. Veel wordt gebruik gemaakt van afdichtingen zoals folies of van leeflagen. Een andere mogelijkheid is het toevoegen van additieven of het thermisch behandelen van de grond/specie, waardoor de zware metalen op een door mensen gestimuleerde chemische wijze worden geïmmobiliseerd.

In het programma T-2000 onderdeel Immobilisatie wordt vooral aangesloten bij voornoemde meer technologische mogelijkheden voor behandeling van afvalstromen afkomstig van vooral bedrijfsmatige activiteiten. Het gaat hierbij om overzichtelijke hoeveelheden grond. Een uitzondering hierop vormt baggerspecie. Deze afvalstroom heeft een diffuse oorsprong en het gaat om grote hoeveelheden. In een NOBIS-studie (Boels, 1999) wordt de hoeveelheid klasse 3 en klasse 4 specie geschat op respectievelijk 3.6 en 2.8 miljoen kubieke meter per jaar. Een deel hiervan (tussen de 1.5 en 4.6 miljoen kubieke meter) is biologisch reinigbaar tot een her te gebruiken product. De rest, 1.8 tot 4.9 miljoen kubieke meter moet worden opgeslagen in een depot of worden geïmmobiliseerd. Voor klasse 3 en 4 zijn er geen directe hergebruikmogelijkheden. De huidige praktijk is dat deze specie blijft liggen in de watergangen of wordt gestort in grootschalige depots als de Slufter of IJsseloog. Het probleem wordt hierdoor niet echt uit de wereld geholpen, maar 'bewaard' voor volgende generaties. Het is echter een goedkope oplossing. Voor een dure technologische oplossing bestaat er momenteel weinig draagvlak. Er wordt nog onvoldoende nagedacht over de immobilisatiemogelijkheden die in een grootschalig depot, maar ook in kleinschalig situaties kunnen worden gecreëerd

Weinig aandacht is er besteed aan de natuurlijke mogelijkheden van de omgeving waar de verontreinigde bodem ligt. Wordt de bodem op een verkeerde plek

neergelegd, waarbij de omstandigheden zodanig veranderen dat metalen mobiel worden, dan heeft dit nadelige consequenties voor het milieu. Bijvoorbeeld bij het dumpen van gereduceerd havenslib in zuurstofrijk oppervlaktewater rapporteren Salomons en Forstner (1984) een mobilisatie van 50% van het totaalgehalte aan cadmium. Dit cadmium was oorspronkelijk als slecht oplosbaar sulfide aanwezig. De overige 50% van het cadmiumsulfide gaat weer in een andere geadsorbeerde vorm (adsorptie aan de bodem of slecht oplosbaar zout) over.

De omgevingsomstandigheden kunnen echter ook zodanig zijn dat de zware metalen op termijn immobieler worden. Dit wordt in dit onderzoek beoogd. Het doel van de studie is om door beheer (o.a. hydrologisch) en door gebruik te maken van natuurlijke processen, zonder verdere toevoegingen van 'vreemde' stoffen de beschikbaarheid en het uitspoelingsgedrag van de zware metalen dusdanig te modificeren dat er geen ernstige milieuproblemen te voorzien zijn. De slaagkans van zo'n beperkt project is in feite 100%. Uitgaande van diverse studies op het gebied van bergen van baggerspecie is het eenvoudig een systeem te ontwerpen waarbij immobilisatie van zware metalen optreedt. Randvoorwaarde hierbij is het handhaven van de gewenste omstandigheden (anaerobie en aanvoer sulfaat) op de lange termijn.

Een tweede doelstelling is daarom gericht op de duurzaamheid. Natuurlijke immobilisatie moet immers duurzaam zijn en het is daarom belangrijk om te weten of een verandering van de gewenste omgevingsomstandigheden zal leiden tot een weer beschikbaar komen van de geïmmobiliseerde zware metalen. Uitgaande van een voor immobilisatie goede en stabiele situatie richt dit onderzoek zich daarom op het vaststellen van de mobilisatie van zware metalen bij het veranderen van de vereiste randvoorwaarden.

Indien natuurlijk immobilisatie voldoende duurzaam is kan deze wijze van immobiliseren leiden tot opslag of gebruik van met zware metalen verontreinigde gronden en waterbodems op locaties waar wordt voldaan aan diverse randvoorwaarden. Natuurlijke immobilisatie kan zich ontwikkelen tot een methode met een hoog milieurendement. Hiervoor is voldoende onderbouwing nodig om een ieder te kunnen overtuigen. Zonder voldoende bewijs zal het Not In My Back Yard effect een verstandig gebruik in de weg staan. Dit onderzoek wil hier een bijdrage aan leveren.

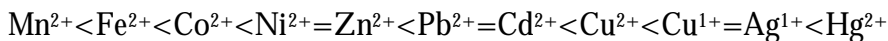
2 Belangrijkste sturende factoren

Voor natuurlijke immobilisatie zijn de twee belangrijkste factoren; de rol van sulfide en de mate van anaërobie, die afhankelijk is van de grondwaterstand. In dit hoofdstuk wordt ingegaan op deze twee factoren.

2.1 Sulfide chemie

Bij de vastlegging van zware metalen in waterbodems spelen sulfiden een belangrijke rol. Sulfiden van zware metalen zijn slecht oplosbaar. In anaërobe waterbodems zijn al sulfiden aanwezig of worden gevormd door reductie van sulfaat, wat de waterbodem passeert. Hierdoor vindt er in waterbodems vaak verrijking plaats met zware metalen. Metalen komen er wel in, maar wordt zodanig vastgelegd, dat ze er niet meer uitkomen. In de waterbodems zijn de metalen dan immobiel, maar na baggeren ze kunnen weer mobiel worden door oxidatie van het sulfide tot sulfaat. Door het handhaven of opnieuw creëren van reducerende omstandigheden kunnen sulfiden de gemobiliseerde zware metalen opnieuw immobiliseren.

Zware metalen die twee- en/of eenwaardige kationen vormen en behoren tot de overgangselementen zijn in het algemeen in staat om stabiele sulfiden te vormen. De elementen die hiertoe in staat zijn, worden chalcofiel genoemd (zwavelminnend). De stabiliteit van de sulfiden volgt de zgn. Irving-Williams volgorde (Stumm & Morgan, 1982):



Mangaansulfiden zijn het minst stabiel, terwijl kwik sulfiden zeer stabiel zijn. Hoe verder naar rechts in deze volgorde, hoe sterker de bijdrage van covalente binding (gedeelde elektronenbanden) aan de algemene stabiliteit van verbindingen van deze ionen is. Om covalente bindingen aan te kunnen gaan, moet een ligande beschikbaar zijn met een deelbaar elektronenpaar. Het oxy-anion (O^{2-}) bindt de elektronen zo sterk, dat ze slecht gedeeld kunnen worden. Het sulfide ion (S^{2-}) is een veel betere elektronenpaardeler. Nog beter zijn Se^{2-} en Te^{2-} . Deze komen in de natuur echter in zodanig ondergeschikte hoeveelheden voor dat ze verwaarloosbaar zijn. Sulfide komt alleen voor in anaëroob milieu. Wanneer vrije zuurstof aanwezig is wordt sulfide geoxideerd tot sulfaat (SO_4^{2-}) en daardoor worden verbindingen van metalen met sulfide instabiel en de metalen daardoor mobiel.

Alhoewel bovenstaande volgorde de volgorde van thermodynamische stabiliteit van de sulfiden zeer goed volgt, wil dit toch niet zeggen dat de sulfiden bij ontstaan precipiteren in de gegeven volgorde, en ook niet dat wanneer ze geoxideerd worden, dat ze deze volgorde (maar dan in omgekeerde richting) handhaven. Behalve thermodynamische stabiliteit speelt namelijk ook de hoeveelheid metaal, de

nucleatiekinetiek en 'sol-stabiliteit' een belangrijke rol. Zo zal Ag_2S niet snel gevonden worden, omdat de hoeveelheid Ag zeer klein is, en de sol-stabiliteit van Ag_2S zeer hoog is. Indien we naar werkelijk voorkomende sulfiden kijken, dan kunnen we 3 hoofdmineraal(groepen) onderscheiden:

- IJzer-(koper)-sulfiden
- Zinksulfide
- Loodsulfide

De eerste groep komt kwantitatief het meeste voor. Hierin zitten o.a. de mineralen Greigiet (Fe_3S_4), FeS (mackinawite), FeS_2 (pyriet), FeCuS (chalcopyriet), Cu_5FeS_4 (Bornite), Cu_2S (chalcocite), FeAsS (arsenopyriet). Meestal is ijzer het dominante kation, en zijn de andere kationen in hoeveelheden tot enkele mol% aanwezig. Pyriet kan naast Cu en Ni ook vrij veel Pb bevatten (Vaughan&Graig, 1978).

Deze mineraalgroep kan daarom beschouwd worden als de verzamelbak van diverse zware metalen.

De tweede groep bestaat uit het mineraal ZnS (Sfaleriet). Dit mineraal is wijd verbreid in de natuur, en hiervan is aangetoond dat in niet- en matig verontreinigde sedimenten (Piper, 1971, Loring, 1976, Vaughan and Graig, 1978) dit mineraal daadwerkelijk precipiteert. In principe bevat de ZnS alle CdS, daar ZnS-CdS een volledige, en vrijwel ideale, mengfase vormen. Vaughan&Graig (1978) vermelden dat in natuurlijke sfalerieten tot 4.4 % (mol) Cd wordt aangetroffen. Ook Fe en Mn kunnen zeer belangrijke elementen zijn.

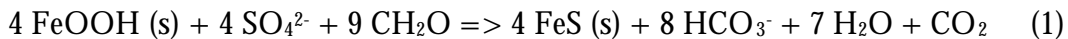
De derde groep bestaat uit PbS (Galeniet). Dit mineraal ontstaat omdat het loodatoom te groot is om goed in de kristalroosters van andere sulfidemineralen te passen (behalve pyriet). Galeniet kan tot 5 % Bi, tot 3 % Ag en 1 % As bevatten. Ook worden hogere gehalten Fe en Cu gemeld (Vaughan&Graig, 1978). Andere mineralen ontstaan slechts in bijzondere omstandigheden, niet onder 'normale' diagenetische omstandigheden.

De volgorde van ontstaan is $\text{PbS}=\text{ZnS}>\text{Fe}$ -sulfiden. Indien men Fe-sulfiden aantreft, dan zijn alle Pb en Zn (en daarmee ook Cd) reeds omgezet in sulfiden, en wordt de beschikbaarheid van Pb, Zn en Cd reeds gecontroleerd door de sulfideprecipitaten. Deze beschikbaarheid is zo laag dat ze geen enkel risico voor uitspoeling of biologische effecten meer bezit.

Bij oxidatie wordt de mate van aantasting van de sulfiden ook beïnvloed door de thermodynamische stabiliteit. Hierbij geldt echter niet dat eerst alle Fe-sulfiden en daarna pas de Zn- en Pb-sulfide worden aangetast. Ze worden tegelijk geoxideerd, de oxidatiesnelheid is echter afhankelijk van de stabiliteit, zodat Pb- en Zn-sulfiden langzamer worden geoxideerd dan Fe-sulfiden. Bij oxidatie speelt daarnaast de kristalliniteit een grote rol: hoe beter de sulfiden zijn gekristalliseerd, hoe minder snel ze zullen worden geoxideerd.

In verse baggerspecie ontstaan crypto-kristallijne en amorfe precipitaten van sulfiden. Deze kunnen na verloop van tijd overgaan in grotere, beter geordende kristallen. Hiermee neemt de oplosbaarheid af, en wat belangrijker is, ook de oxidatiesnelheid wordt (veel) lager.

In voorgaand wordt er vanuit gegaan dat al het gevormde sulfide wordt vastgelegd in de bodem. IJzer speelt hierin een cruciale rol. IJzer (Fe) stuurt de concentratie sulfide in oplossing wanneer Fe-sulfiden aanwezig zijn, en wanneer Fe-oxiden nog niet geheel zijn gereduceerd. Omdat het oplosbaarheidproduct van FeS niet kan worden overschreden, zal wanneer sulfaatreductie plaatsvindt in aanwezigheid van Fe-oxiden de volgende reactie optreden:



Uit deze reactie blijkt dat bij aanwezigheid van Fe-oxiden de sulfide concentratie geheel gedomineerd wordt door het oplosbaarheidproduct van FeS en het oplosbaarheidproduct van FeOOH (of $\text{Fe(OH)}_3 = \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$). Het tweede deel van de reactie legt de pH vast rond pH 7 ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2 = 8$). Bij constante pH is de concentratie Fe^{3+} ook constant ($a_{\text{Fe}^{3+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^3 = K_{\text{sp}}(\text{Fe-oxide})$). Hieruit volgt dat de concentratie Fe^{2+} constant moet zijn (K_{sp} van FeS is constant). Tenslotte betekent dit dat daarmee de sulfide concentratie constant is via K_{sp} (FeS). Indien wordt verondersteld dat bij langdurige reductie het oplosbaarheidproduct van FeOOH steeds verder afneemt, neemt daardoor de concentratie sulfide toe. Indien er geen reduceerbaar ijzer (Fe^{3+}) meer aanwezig is maar nog wel sulfaat zal reactie (1) overgaan in reactie 2:



In deze reactie speelt Fe geen rol meer, en daardoor ontstaat steeds meer sulfide, waardoor de activiteit van Fe^{2+} steeds verder zal afnemen, en de sulfide activiteit toenemen. Dit treedt alleen op in permanent gereduceerde systemen met een constante aanvoer van sulfaat.

Het oplosbaarheidproduct van de zware metalensulfiden CdS, ZnS, CuS en Cu_2S en PbS is dermate laag ($\log K_{\text{sp}}$ is respectievelijk -28, -24.5, -36 en -48) dat bij aanwezigheid van FeS, de activiteiten van deze metalen al extreem laag is ($\log K_{\text{sp}}$ van FeS is -17). Als al het ijzer is neergeslagen dan controleert sulfide de oplosbaarheid van zware metalen (Cd, Zn, Cu, Pb). Toch kan mobilisatie optreden, doordat de metalen in oplossing ook stabiele sulfide complexen vormen. In praktijk betekent dit echter dat in aanwezigheid van sulfiden de concentratie sulfide extreem hoog moet zijn en dus alle Fe-oxiden gereduceerd moeten zijn en er een grote hoeveelheid sulfaat wordt aangevoerd (bijvoorbeeld zoute kwel), voordat enige vorm van mobilisatie door sulfide kan optreden. Bij permanente reductie en constante aanvoer van sulfaat kan de mobiliteit dan toenemen door het ontstaan van Me(HS)_2^0 , Me(HS)_3^- en MeS(HS)^- complexen (voor een uitgebreide analyse van deze systemen zie Janssen (1985)).

2.2 Grondwaterstand

Voor het handhaven van anaërobe omstandigheden is het van belang dat de baggerspecie (of grond) op een zodanige wijze wordt opgeslagen dat de specie volledig verzadigd is. Het grondwaterpeil moet dus hoog zijn. Daling van het grondwaterpeil kan er voor zorgen dat niet meer aan de gestelde voorwaarden wordt voldaan. Een daling van een grondwaterstand, zoals toegepast in dit onderzoek, moet aansluiten met de onder Nederlandse omstandigheden mogelijke dalingen. Ter vergelijking; de extra grondwaterstandverlaging in de zomer van 1976, wat een extreem droge zomer was, was voor klei, zand en veen respectievelijk 37; 33 en 20 cm. Dit in vergelijking tot de gemiddelden in de periode 1951-1998 (Querner, 2001). In een onderzoekssituatie kan dit nog iets extremer worden ingesteld en kan worden gegaan tot een verlaging van ca. 100 cm. Er is er van uitgegaan dat bij toepassing van de hier beschreven vorm van natuurlijke immobilisatie alle specie ook gedurende de zomer in de verzadigde fase ligt. De in het onderzoek gebruikte grondwaterstandverlaging was 70 cm, later verder verlaagd tot 80 cm.

Verlaging van de grondwaterstand leidt tot een vervanging van watergevulde poriën door luchtgevulde poriën, waardoor het mogelijk wordt dat de neergeslagen sulfiden worden geoxideerd. De mate hiervan is afhankelijk van de het type grond. In tabel 1 is voor een aantal gronden aangegeven hoe groot de volume fractie luchtgevulde porie is bij grondwaterstandverlaging van respectievelijk 10; 31 en 100 cm. De gronden zijn geclassificeerd volgens de textuurdriehoek van Stiboka beschreven door Van der Sluijs en Locher (1990). Hierbij is er van uitgegaan dat het bodemvocht in hydrostatisch evenwicht is met het grondwater, de drukhoogte is dan gelijk aan de afstand tot het grondwater. Zodra dit evenwicht verbroken is kan dit boven in de grond, met name in de bewortelde laag, leiden tot meer negatieve drukhoogten. Als voorbeeld zijn de drukhoogten van -250 en -500 cm weergegeven. Bij deze drukhoogte zijn alle gronden volledig aëroob.

Tabel 1 Luchtgevuld porievolume als volume percentage in relatie tot de drukhoogte in cm (Rijtema et al., 1999)

Bodem type	Lucht gevuld porievolume (%) bij een ingestelde drukhoogte				
	-10 cm	-31 cm	-100 cm	-250 cm	-500 cm
Grof zand	7.4	18.8	28.9	29.7	30.3
Matig grof zand	4.8	10.6	27.0	29.6	30.6
Kleiig zand	1.1	5.1	14.4	23.7	27.2
Lichte zavel	1.2	3.2	8.1	15.1	18.0
Zware zavel	0.5	2.2	9.1	15.8	22.2
Lichte klei	0.3	1.7	4.9	9.3	13.2
Zware klei	0.7	2.3	5.5	9.3	12.3
Veen	1.2	4.7	15.0	27.3	38.3

Tabel 1 geeft aan dat de bodems boven in de tabel al snel relatief veel luchtgevulde poriën bevatten en dat enkele tientallen cm boven het grondwaterpeil de specie al aëroob zal worden. De gronden onder in de tabel bevatten op een hoogte van 30 cm boven het grondwater nog zeer weinig luchtgevulde poriën wat ook zal zorgen voor een langzamere oxidatie. Grote delen van de grond zullen anaëroob blijven. Veen neemt een tussenpositie in. De grote hoeveelheid organische stof in veen, die bovendien afbreekt onder aërobe omstandigheden, is sterk bepalend voor de

aërobie. Een meter boven het grondwater bevatten de meeste gronden al veel luchtgevulde poriën.

3 Opzet van het project

Uit het voorgaande kan worden geconcludeerd dat een systeem waarbij immobilisatie plaats vindt via vastlegging in sulfiden moet voldoen aan een hoog grondwaterpeil en aanvoer van sulfaat om sulfidenvorming mogelijk te maken. Dit kan worden gerealiseerd in gebieden met een stabiele grondwaterstand (bijvoorbeeld kwel) waar het aanwezige grondwater ook sulfaat bevat, of de bodem moet sulfiden bevatten. Het systeem moet ijzergestuurd zijn, wat betekent dat de specie onder anaërobe omstandigheden ook opgelost ijzer moet bevatten. Om mobilisatie van sulfiden door vorming van sulfidencplexen te voorkomen moet het systeem de ijzerbuffer niet snel opmaken en mag de sulfidenconcentratie niet extreem hoog worden. Beide eisen kunnen worden vertaald in een laag sulfaatgehalte (ca 100 mg/l) in het aangevoerde water.

Een hoog grondwaterpeil en aanwezigheid van sulfaathoudende kwel op een locatie kan worden nagegaan en ook is het mogelijk verdere randvoorwaarden (acceptatie, ruimtelijke inpassing enz) in praktijksituaties te selecteren. Er zullen diverse locaties in Nederland geschikt zijn voor de toepassing van de in deze rapportage beschreven vorm van natuurlijk immobilisatie. Qua duurzaamheid van de locatie is het hoge grondwaterpeil het meest kwetsbaar. Een droge zomer of een tijdens de aanleg van de locatie niet voorziene peilverlaging in de omgeving of een intensieve grondwateronttrekking kan leiden tot veranderingen. Dit aspect is dan ook onderzocht.

Het grondwaterpeil bepaalt de noodzakelijk anaërobie, die in feite wordt gestuurd door de mate van watergevulde poriën. Bij volledige verzadiging, onder het grondwaterpeil en in de capillaire zone zijn alle poriën met water gevuld en is er sprake van volledige anaërobie. Onderzoek naar de daling van het grondwaterpeil is niet te realiseren onder praktijkomstandigheden. Het neerslagpatroon is immers niet voorspelbaar. De praktijk met onderzoek aan baggerspecie heeft geleerd dat langdurige experimenten, waarbij wordt uitgegaan van het handhaven van natuurlijke structuurelementen en processen in de bodem, niet uitvoerbaar zijn onder laboratoriumomstandigheden. Gekozen dient te worden voor een buitensituatie waarbij de sturingsvariabelen grondwaterpeil en neerslag beheersbaar en controleerbaar zijn.

In het rhizotron van Plant Research International (Geijn et al., 1994) is het mogelijk een grondwaterpeil aan te leggen. Ook kan het neerslagniveau kan worden opgelegd, omdat het dak boven het rhizotron automatisch sluit bij regenval. De neerslg is gesimuleerd door toevoeging van water met behulp van een gieter. Onder droge omstandigheden is het dak open waardoor vegetatie normaal kan groeien en de verdamping vergelijkbaar is met de natuurlijke situatie.

Een tweede belangrijke sturende parameter is de zwaveltoestand van de bodem. De onder anaërobe omstandigheden gevormde metaalsulfiden zijn zeer slecht

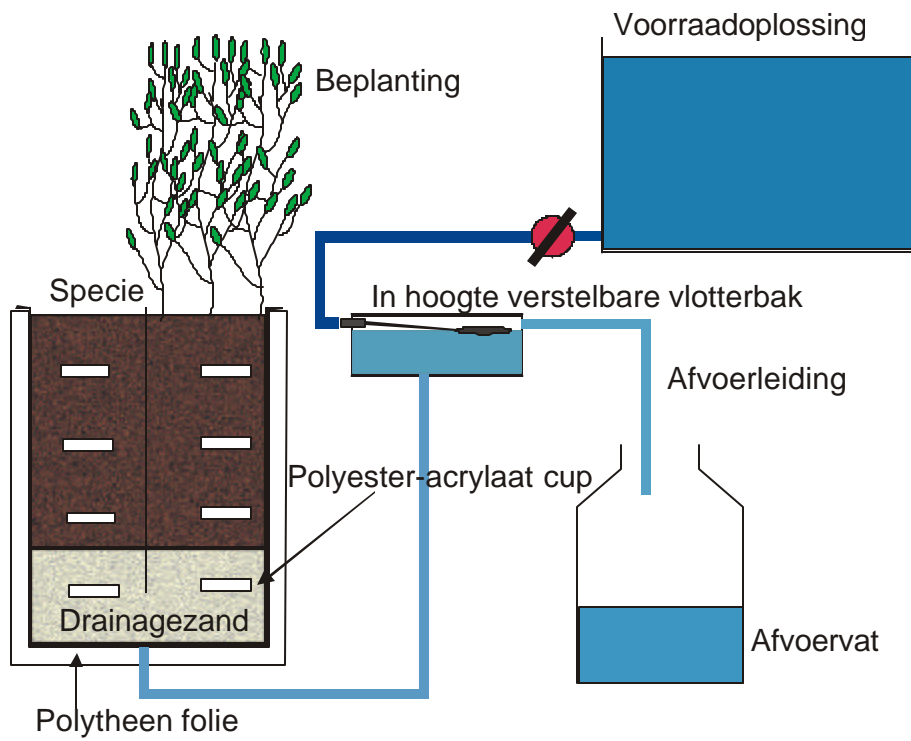
oplosbaar. De mogelijkheid van vorming van sulfiden wordt bepaald door de toevoer van sulfaat. In het experiment is er van uitgegaan dat natuurlijke immobilisatie van zware metalen in de toekomst zal worden uitgevoerd op locaties waar voldoende sulfaat via de kwel kan worden toegevoerd.

In het experiment is gekozen voor het opleggen van een grondwaterregiem gecombineerd met een hoeveelheid neerslag die overeenkomt met een zeer droog jaar. Er is niet gevarieerd in de toevoer van sulfaat, d.w.z. dat de concentratie in het aan het rhizotron toegevoerde water constant is gehouden.

3.1 De gebruikte rhizotrons

Het onderzoek naar de beschikbaarheid van metalen is uitgevoerd in rhizotrons (figuur 1). Dit zijn in de grond ingegraven bakken met een afmeting van 1,25* 1,25 meter en een diepte van 1,6 meter. Naast de bakken is een kelder gelegen van waaruit experimenten in de bakken uitgevoerd kunnen worden. Tegen de binnenwand van de bak is een hoes van polytheen folie aangebracht om te voorkomen dat er lekkage optreedt en het materiaal van de wanden de specie zal beïnvloeden

In de bak is op de bodem eerst een laag drainagezand aangebracht van 40 cm dikte, die dient als drager van de specie en er voor zorgt dat het water gemakkelijk in en uit de specie kan stromen. Aan de onderkant van de polytheen-hoes is een leiding bevestigd die in een naastgelegen kelder uitkomt en waarmee d.m.v. een instelbaar bakje met een vlotter de grondwaterstand kan worden geregeld. Omdat bij een grondwaterstandverhoging water gebruikt wordt met een gehalte van 1 mmol/l SO₄, is aan het vlotterbakje een leiding bevestigd die is aangesloten op een vat dat staat op maaiveldhoogte waarin deze oplossing zich bevindt. De bakken zijn d.m.v. een stuk polytheen folie in twee helften gedeeld. Deze folie loopt vanaf boven tot 10 cm in het drainagezand. Hierdoor is de bak onder dezelfde hydrologische omstandigheden in tweeën gedeeld. Door op de ene helft een gewas te laten groeien is het mogelijk de invloed van dat gewas op de beschikbaarheid van metalen te meten. Door de hogere verdamping van een gewas wordt een versnelde uitdroging verkregen. Foto 1 en 2 zijn gemaakt tijdens en na het vullen van de bakken.



Figuur 1 Schematische voorstelling van de in het experiment gebruikte opstelling

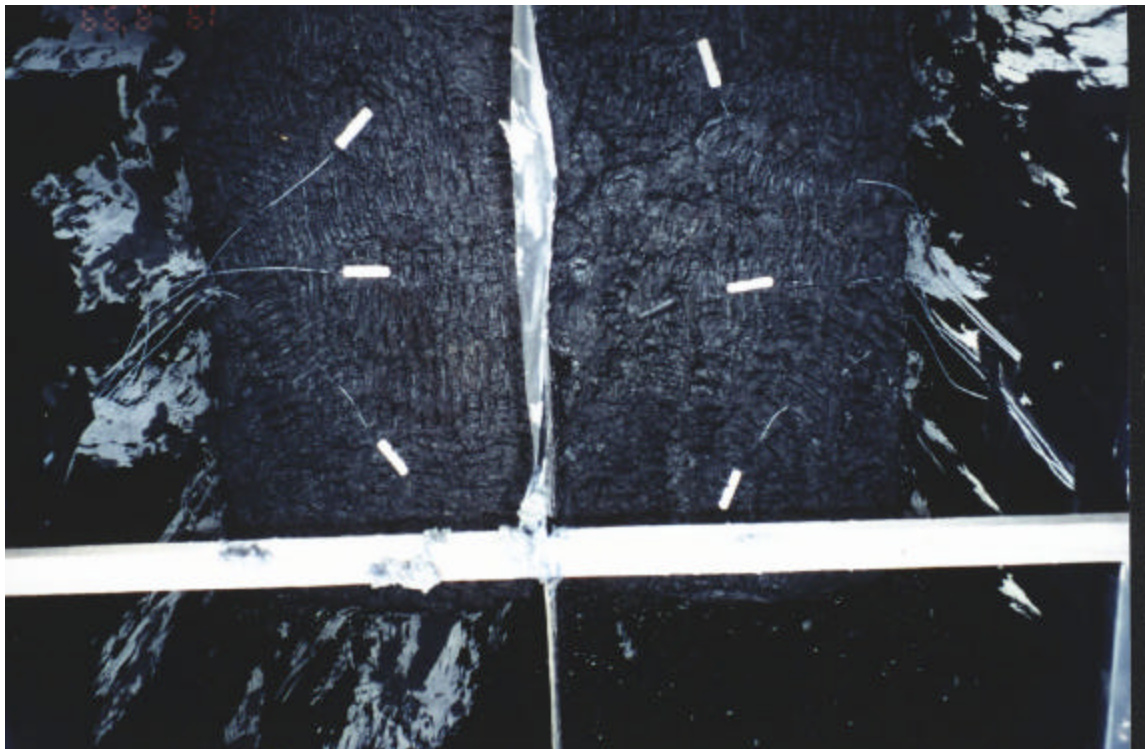


Foto 1 Plaatsing van de poreuze cups (zie ook 3.2.1)



Foto 2 de gevulde bakken en het wateraanvoersysteem

3.2 De gebruikte specie

De specie voor het experiment moest aan drie criteria voldoen. Ten eerste moest het zware metalengehalte in de specie voldoende hoog zijn en homogeen verdeeld zijn, zodat de verschillende bakken vergelijkbare specie zou bevatten. Het tweede criterium waaraan de specie moest voldoen was de mate van rijping. Indien voor een volledig ongerijpte specie zou zijn gekozen zou het wel eens een paar jaar kunnen duren voordat met het experiment gestart zou kunnen worden en zou het eerste gedeelte van het experiment een soort ontwateringproef zou zijn. Er is daarom gekozen voor een half gerijpte specie. Ten derde moest het ook een specie zijn met een niet te grote kleifractie om scheuren bij de rijping te voorkomen. Dat zou ernstige moeilijkheden kunnen opleveren bij het bemonsteren van het poriewater in de onverzadigde zone omdat de aansluiting van de voor de bemonstering te gebruiken cups (zie ook 3.2.1) met het bodemmateriaal verloren zou kunnen gaan. De specie die aan deze criteria voldeed is gevonden bij De Vries & v d Wiel op de locatie Het Oost in Den Helder. Het is een specie die is gebaggerd uit de haven van Maastricht en half gerijpt is. 19% van de minerale delen is kleiner dan $2 \mu\text{m}$ en de specie bevat 7% organische stof. De specie is voorafgaande aan het rhizotronexperiment in het depot op negen plaatsen bemonsterd, om zeker te zijn van de aanwezigheid van zware metalen en een homogene verdeling (criterium1). De homogeniteit was zeer goed en de cadmium- zink- en loodgehalten zijn verhoogd (tabel 2).

Tabel 2 De zware metalengehalten van specie op negen plaatsen in het depot Het Oost in Den Helder (mg/kg d.s.)

monster	Cadmium	Lood	Nikkel	Koper	Zink	Chroom
1	8.11	174	22.9	56.9	695	45.2
2	6.67	106	20.9	55.5	598	43.7
3	7.57	125	22.2	80.1	659	43.1
4	6.84	107	20.5	58.9	621	43.6
5	7.09	104	19.5	57.2	613	43.1
6	7.05	111	19.9	61.2	626	44.1
7	7.64	113	20.7	62.4	667	47.3
8	7.36	109	20.3	61.2	642	45.7
9	7.57	110	20.4	62.2	649	46.0

Van de aangebrachte specie zijn de gehalten in het poriewater bepaald. Hiertoe is van een mengmonster het poriewater met de centrifuge afgedraaid, het supernatant over een 0,45 µ m filter afgefiltreerd en geanalyseerd. De gevonden waarden staan gegeven in tabel 3

Tabel 3 Gehalten van metalen in het met de centrifuge afgedraaide poriewater van de specie die in de bakken is aangebracht.

8/6/99	K	Ca	Mg	Fe	Mn	S	Cu	Al	Na
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
	73,9	477	104	0,40	3,41	715	0,18	0,08	202

Het hoge sulfaatgehalte gecombineerd met het lage ijzergehalte laat zien dat er aerobe omstandigheden in de specie heersen. Dit is enerzijds veroorzaakt door de bewaaromstandigheden in Den Helder, maar zal ook het gevolg zijn van monstername en monstervoorbehandeling. Wat de werkelijke oorzaak is niet belangrijk. Voor het experiment betekent dit dat voor gestart kan worden met mobilisatie er eerst een situatie moet worden gecreëerd waarin zware metalen worden geïmmobiliseerd en er sprake moet zijn van sulfaatreductie.

De specie (10 m³) is per vrachtwagen vanuit Den Helder aangevoerd en in de periode 17 tot 26 augustus 1999 handmatig in de bakken gebracht. Dit was een koele en regenachtige periode, waardoor de specie niet vergaand is uitgedroogd. Alle bakken zijn gelijktijdig gevuld en niet één voor één om ze qua specie zoveel mogelijk aan elkaar gelijk te maken. Tijdens het vullen is elke kruiwagen specie bemonsterd en de totale hoeveelheid monster is opgeslagen in twee emmers. De inhoud van de emmers is geanalyseerd ter vaststelling van de uitgangssituatie

3.2.1 Bemonstering van de waterfase

Elke bak is gescheiden in twee compartimenten. In elk compartiment zijn 12 cups aangebracht, waarmee het mogelijk is poriewater te onttrekken. Er is gebruik gemaakt van polyester-acrylaat cups, omdat dit materiaal geen invloed heeft op de concentratie van zware metalen in de waterfase, dit in tegenstelling tot keramische cups. Het maken en plaatsen van deze cups en het onttrekken van de waterfase is beschreven in v/d Toorn (2001 a,b,c). Er zijn op 4 diepten cups geplaatst. De onderste cup is geplaatst in het drainzand om te kunnen onderzoeken wat de

gehalten van de metalen in het afgevoerde water zijn. De andere 3 diepten zijn 20 cm, 50 cm en 100 cm beneden de bovenkant van de bak. Na het vullen van de bak was de hoogte van de specie 10 cm beneden de bovenkant van de bak. Alle cups zijn in 3-voud geplaatst om te voorkomen dat de resultaten teveel zouden worden beïnvloed door de heterogeniteit van de specie. Aan de cup is een polytheenslangetje bevestigd dat door de specie naar boven loopt en waaruit een monster van het poriewater rond de cups genomen kan worden. Dit gebeurt door aan het slangetje een flesje te bevestigen waarop van te voren onderdruk is aangebracht. Soms kon geen of onvoldoende water worden onttrokken, dit kon een externe oorzaak hebben, geknaagd van muizen of een haas, maar ook doordat de specie op die diepte te droog werd. Er ontstaan dan luchtgevulde poriën en in plaats van water wordt lucht aangetrokken; de cup 'slaat door'. Als dit laatste het geval was, is dit vastgesteld.

3.2.2 Meting in de waterfase

De elementen As, Cu, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, S, Fe, Mn, Al, Na, K, Ca, Mg en P zijn gemeten met de ICP (Inductively Coupled Plasma) Optima van Perkin Elmer. In tabel 4 zijn de gebruikelijke aantoonbaarheidsgrenzen aangegeven voor de meting in waterige monsters. Ten gevolge van de aanwezigheid van veel ijzer in de monsters kwamen er storingen in de meting voor. In het spectrum komen dan veel extra pieken voor die bij een onvoldoende kritische evaluatie van de meetresultaten kunnen leiden tot schijnbaar verhoogde gehalten. Bij de verwerking van de meetgegevens is rekening gehouden met de ijzerstoringen, zodat het meetniveau juist is. Helaas zorgde de ijzerstoring wel tot een verhoging van de aantoonbaarheidsgrens.

Tabel 4 Aantoonbaarheidsgrenzen met de Optima ICP

	Aantoonbaarheidsgrens in watermonsters (µg/l)	In dit onderzoek gebruikte aantoonbaarheidsgrenzen (µg/l)
Arseen	5	15
Cadmium	0.2	0.5
Chroom	0.3	1
Koper	1	1
Lood	4	10
Nikkel	2	2.5
Zink	2	11

Het anorganisch en het organisch koolstofgehalte zijn gemeten met de Carbon Analyser TOC 5000 van Shimadzu, pH en geleidbaarheid conform respectievelijk NEN 6411 en NEN 6412

3.2.3 Waterhuishouding specie

Uitgegaan is van een berekening van de specie met een hoeveelheid water die overeenkomt met een droog jaar in Nederland (600 mm). De gemiddelde hoeveelheid neerslag is 900 mm en in een zeer nat jaar als 1998 valt er 1250 mm.

De verdamping is gemiddeld 600 mm. De berekening is uitgevoerd door met een gieter 2 maal per week 10 liter water per bak te geven. Dit komt overeen met ca 13 mm per week. Het water dat werd afgevoerd onder in de kelder werd opgevangen in polytheen vaten van 20 liter. Als de vaten vol waren zijn eerst de resultaten van de laatste bemonstering beoordeeld en werd het water daarna afgevoerd. Bij het laten stijgen van de grondwaterstand is er water aangevoerd dat 71 mg natriumsulfaat en 67 mg calciumsulfaat per liter bevat, wat overeen komt met 1 mmol sulfaat per liter. Er zijn drie waterhuishouding schema's aangehouden. Eerst is alle drie bakken een hoge grondwaterstand ingesteld van 10cm-m.v. Dat is gedaan om in alle drie bakken eenzelfde uitgangssituatie te creëren. Nadat door middel van bemonstering en analyse was vastgesteld dat dit het geval was, is in alle drie bakken de grondwaterstand verlaagd tot 70 cm -mv. Nadat ook op dit tijdstip de kwaliteit van het poriewater was vastgelegd, zijn er drie verschillende grondwaterstandveranderingen in de bakken doorgevoerd. De aanvoer en afvoer van het water liep via een instelbare vlotterbak die in de kelder bevestigd is aan een buis en waarmee de grondwaterstand in de bakken kan worden ingesteld. De aanvoer van water kwam uit een boven de kelder gelegen vat waaruit het water via slangen door vrij verval naar de vlotterbakjes liep. Al snel bleek dat er geen sprake was van uitdroging van de specie onder de opgelegde omstandigheden. Dit heeft geleid tot een vermindering van de hoeveelheid neerslag tot 432 mm/jaar. De werkelijke dosering van de neerslag is weergegeven in tabel 5.

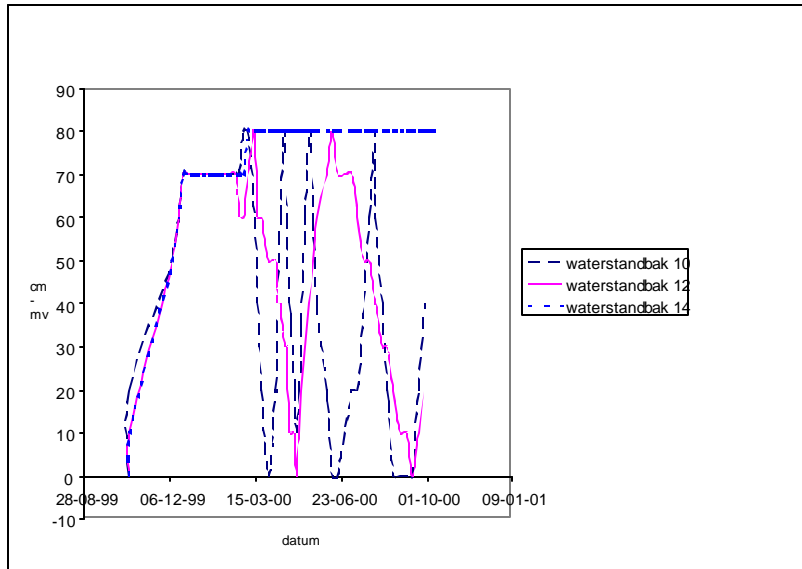
Tabel 5 Hoeveelheid toegevoegde neerslag aan de bakken (mm)

	liter per bak	mm
November (1999)	0	0
December	20	13
Januari (2000)	100	64
Februari	50	32
Maart	30	19
April	55	35
Mei	40	26
Juni	40	26
Juli	100	64
Augustus	120	77
September	80	51
Oktober	40	26
Totaal november 1999 tot november 2000		432
November 2000 tot mei 2001	0	0

De bakken hebben tot november 2000 een verschillend grondwaterregiem gehad. In figuur 2 is de grondwaterstand gedurende het experiment weergegeven. Op basis van de onderzoeksresultaten tot dan toe is besloten vanaf november 2000 te kiezen voor een meer extreme uitdroging (zie ook 5.3.1). Het grondwaterniveau is toen in alle drie bakken gesteld op 80 cm- mv en er is gestopt met de berekening. Een

grondwaterstandverlaging van 80 cm is zeer groot zoals al is aangegeven in hoofdstuk 2.2.

Elke bak was opgesplitst in een begroeid (A) en een niet begroeid deel (B). Er is gebruik gemaakt van koolzaad, omdat dit een diep wortelend gewas is.



Figuur 2 Aangelegde grondwaterstand in de verschillende bakken in de periode november 1999 tot november 2000.

In tabel 6 is een samenvatting gegeven van de omstandigheden in de verschillende bakken.

Tabel 6 Samenvatting van de omstandigheden in de verschillende bakken

Bak	oktober 99 tot november 00			november 00 tot mei 01	
	grondwaterpeil	begroeid	berekening	grondwaterpeil	berekening
10-A	80 cm -mv	Ja	Tabel 1	80 cm -mv	geen
10-B	80 cm -mv	Nee	„	„	„
12-A	Langzaam fluctuerend	Ja	„	„	„
12 B	Langzaam fluctuerend	Nee	„	„	„
14 A	Snel fluctuerend	Ja	„	„	„
14 B	Snel fluctuerend	Nee	„	„	„

3.3 Van concentraties naar activiteiten

De gehalten van metalen zoals weergegeven in dit rapport zijn concentraties. Zodra gerekend wordt met evenwichten is het beter om uit te gaan van activiteiten. Op deze manier zijn de resultaten niet meer afhankelijk van andere aanwezige zouten. De activiteit (a) wordt uit een concentratie (c) berekend door te vermenigvuldigen

met een activiteitscoëfficiënt (f). De metaalionenactiviteit kan worden berekend met een speciatiemodel. Hierbij wordt gebruik gemaakt van vergelijking 1:

$$M_{Me} = a_{Me} * (1/\gamma^{2+} + \sum_i K_i * L_i) \quad (1)$$

waarbij

- M_{Me} = totaal opgeloste concentratie metaal Me
- a_{Me} = activiteit van het vrije metaalion
- γ^{2+} = activiteitscorrectie voor 2-waardige ionen volgens Debye-Hückel
- K_i = associatieconstante voor complexvorming met ligande(n) L_i
- L_i = activiteit van ligande L_i

In deze studie zijn de constanten K_i zoals gegeven in tabel 7 gebruikt voor de relatie:

$$K_{MeL_n} = (MeL_n) / [(Me) * (L)^n]$$

Hierbij vertegenwoordigen () de activiteit van een species in mol/L.

Tabel 7 Associatieconstanten voor complexvorming met diverse liganden. Waarden weergegeven als $^{10}\log K_{MeL_n}$

n.L	H+	Ca++	Mg++	Cd++	Zn++	Cu++	Pb++	Ni++	Al+++	Fe+++
OH-	14.0	1.3%	2.55 ^s	3.9 ^s	^s 5.04 ^o	6.3	6.29 ^o	4.14 ^o	9.01	11.54
2 OH-	--	--	--	7.7 ^s	11.1%	14.32 ^o	10.88 ^o	9.0 ^o	18.2	20.85
Cl-		--	0.4*	0.4*	1.98 ^s	0.43%	0.43 ^o	1.6 ^o	0.4 ^o	
2 Cl-	--	--	--	--	2.60 ^s	0.45 ^o	0.16 ^o	1.8 ^o	0.96 ^o	
3 Cl-	--	--	--	--	2.40 ^s	0.50 ^o	--	1.7 ^o	0.2*	
SO4--	--	2.31 ^s	2.23%	2.46%	2.33 ^s	2.31 ^o	2.75 ^o	2.29 ^o	3.0	4.05
HCO3-	6.36 ^s	1.13 ^s	1.07 ^s	2.1*	2.1 ^o	2.7 ^o	2.9 ^o	2.14 ^o		
CO3--	10.33 ^s	3.15 ^s	3.24 ^s	4.1*	5.3 ^o	6.73 ^s	7.0*	5.8*		
2 CO3--	--	--	--	4.6*	7.0	9.83 ^s	10.4*	7.9*		
OH--+Cl-	--	--	--	6.6 ^o	6.5 ^o	--	6.6	--		
HFA		4.3 [@]	3.6 [@]	3.4 [@]	4.0 [@]	4.0 [@]	5.7 [@]	5.5 [@]	4.0 [@]	
FA	9.5	6.1 [@]	5.2 [@]	7.8 [@]	8.3 [@]	10.9 [@]	10.1 [@]	7.7 [@]	11.4 [@]	15.5 [@]
FA+2 OH-									29.4 [@]	34.5 [@]

^o = Ball et al., 1980, * = Sposito en Mattigod, 1980, ^s = Sadiq en Lindsay, 1979, %Smith en Martell, 1976, en [@]Bril, 1998 (gebruikmakend van data van Sanders, 1982, Bril, 1993,1997, Romkens et al., 1994, 1996, Mantoura et al., 1978, en Stevenson, 1976). Voor FA is een molecuulgewicht van 175 g C (DOC) / mol FA aangenomen.

4 Resultaten

4.1 Uitgangssituatie

4.1.1 Concentraties in de aangebrachte specie

De concentraties van de aangebrachte specie is bepaald in tienvoud, vanuit de emmers waarin tijdens het vullen van de bakken een verzamelmonster is gemaakt. De gevonden concentraties zijn gegeven in tabel 8. De verkregen partij is zeer homogeen, alhoewel de concentratie hoger is dan de resultaten van de bemonstering in Het Oost. De gebruikte partij kwam vanaf één plek na verwijdering van de bovenste halve meter. Dit kan aanleiding hebben gegeven tot deze verschillen. Belangrijkste bij de hele procedure was echter het verkrijgen van gelijkwaardige homogene bakken waarin zich specie bevindt met een verhoogd zware metalen gehalte. Dit is gelukt, waardoor een goede uitgangssituatie voor het experiment is verkregen.

Tabel 8: De gemeten concentraties in een tiental mengmonsters van de aangebrachte specie (mg/kg d.s.)

Monster	cadmium	lood	nikkel	koper	zink	chroom
1	10,4	137	27,9	86,7	900	62,8
2	11,1	147	29,2	87,2	962	66,6
3	10,8	139	29,0	85,4	915	65,2
4	11,1	148	28,6	88,3	938	64,5
5	10,5	150	28,2	85,5	926	64,9
6	10,5	136	27,1	85,4	902	63,9
7	9,9	132	26,5	82,5	860	59,0
8	9,7	131	26,9	82,7	837	60,0
9	9,7	126	25,6	77,9	819	58,7
10	9,0	123	24,5	76,2	787	55,8
Gemiddeld	10,3 ± 0,7	137 ± 9	27,4 ± 1,5	83,8 ± 4,0	885 ± 57	62,1 ± 3,5

4.1.2 Concentraties in het poriewater

Op verschillende data zijn er monsters van het poriewater genomen en geanalyseerd op verschillende parameters. Het geheel van de waarnemingen in de periode september 1999 tot oktober 2000 is weergegeven in aanhangsel 1.

De resultaten gedurende de opvolgende uitdroging zijn weergegeven in aanhangsel 2.

5 Discussie

5.1 Te gebruiken toetswaarden

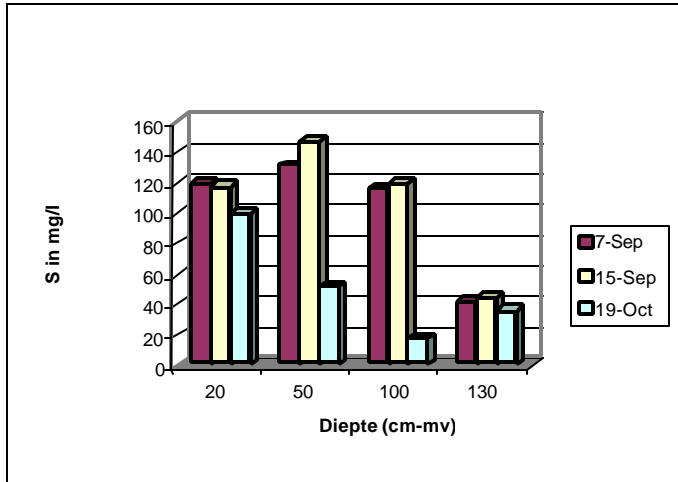
Voor de interpretatie van de gegevens is het van belang te vergelijken met de streef en interventiewaarden voor grondwater. Voor de gemeten zware metalen zijn deze weergegeven in tabel 9

Tabel 9 Streef- en interventiewaarden grondwater voor de onderzochte zware metalen (Nederlandse Staatscourant, 2000)

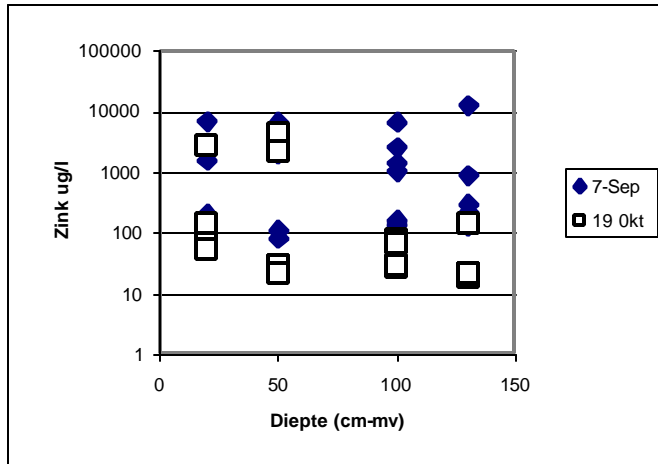
	Streefwaarde (µg/l)	Interventiewaarde (µg/l)
Arseen	10	60
Cadmium	0.4	6
Chroom	1	30
Koper	15	75
Lood	15	75
Nikkel	15	75
Zink	65	800

5.2 Startfase, vastlegging in sulfiden

Voordat kon worden gestart met het variëren van de grondwaterstand was het noodzakelijk om uit te gaan van een situatie waar de metalen als sulfide waren neergeslagen (equilibratie fase). Kenmerkend hiervoor is een daling van het sulfaatgehalte en een daling van het gehalte aan zware metalen. Bij de start van het onderzoek bevatte het poriewater veel sulfaat. Dit betekende dat door transport en het vullen van de bakken oxidatie in de specie was opgetreden. Bij de eerste bemonstering van het poriewater in de bakken op 7 september was over de volledige diepte nog sulfaat aanwezig. De start van de grondwatervariatie is toen uitgesteld tot een stabiele toestand verkregen was. Naast de reguliere bemonstering zijn op 15 september extra monsters genomen om dit te kunnen vaststellen. De sulfaatresultaten zijn weergegeven in figuur 3. Duidelijk is dat er enige tijd nodig is om de sulfaatreductie op gang te brengen. De bemonstering van 15 september, 20 dagen na het vullen van de bakken en het opzetten van het grondwaterpeil, geeft aan dat hier meer dan drie weken voor nodig is. Alleen op de grootste diepte (100cm-mv) is er sprake van sulfaatreductie. Bij de bemonstering van 19 oktober kon uit het verlaagde sulfaatgehalte worden afgeleid dat er sulfaatreductie op alle diepten plaats vond. In deze periode was het gemiddelde zinkgehalte in oplossing gedaald van 2.2 mg/l naar 0.4 mg/l, echter wel met een zeer grote spreiding zoals weergegeven in figuur 4. Op basis van de metingen op 10 oktober is geconcludeerd dat de zware metalen in de bakken waren neergeslagen door vorming van sulfiden en is gestart met het in figuur 2 weergegeven grondwaterregiem.



Figuur 3: Sulfaat (uitgedrukt in mg S per liter) gehalte op de verschillende diepten gedurende de equilibratie fase (september tot oktober 1999). Weergegeven zijn de gemiddelden in de drie bakken



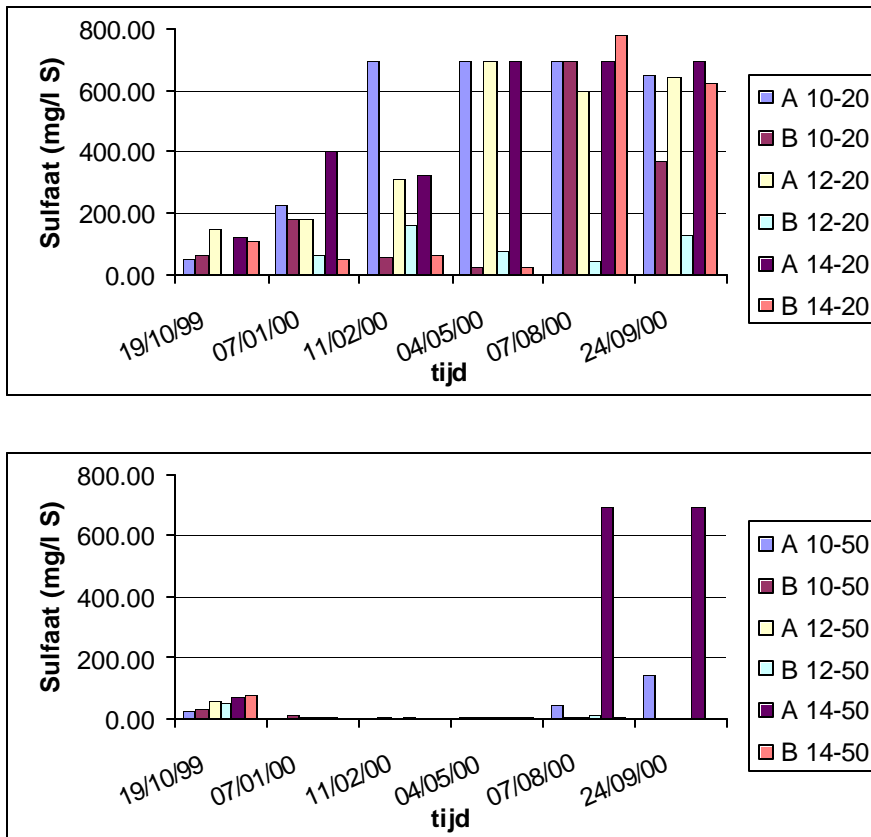
Figuur 4: Zinkgehalten ($\mu\text{g/l}$) op de verschillende diepten gedurende equilibratie fase (september tot oktober 1999)

5.3 Effecten waterbeheer

5.3.1 Gedrag zwavel

Bij de opzet van het project is uitgegaan van simulering van een zeer droog jaar (600 mm neerslag), gecombineerd met daling van het niveau van het grondwater. In de eerste maanden van het onderzoek bleek dat dit niet leidde tot uitdroging van de bovengrond ten gevolge van capillaire nalevering van water. Hierom is de hoeveelheid neerslag nog verder gereduceerd en is het diepste grondwaterniveau verder verlaagd van 70 tot 80 cm-mv. Dit leidde wel tot verdere uitdroging. Zichtbaar in meetresultaten alsmede in het niet meer kunnen onttrekken van poriewater. Het niet kunnen onttrekken van water wordt veroorzaakt door aanwezigheid

van luchtgevulde poriën, waardoor de cups ‘doorslaan’. Hierdoor zijn er geen kwantitatieve gegevens beschikbaar. De cups slaan door bij een pF van groter dan 2.7 of te wel een drukhoogte lager dan -500 cm¹. Dit is zoals vermeld in hoofdstuk 2.2 een zodanige drukhoogte dat volledige aërobie mag worden verwacht. Hierdoor mag worden geconcludeerd dat in die gevallen waar geen water kon worden onttrokken de grond zodanig is geaëreerd dat sulfiden worden geoxideerd en zware metalen beschikbaar zullen komen. Door de sulfaatgehalten op die diepten waar ten gevolge van doorslag geen water kon worden onttrokken te stellen op 700 mg/l S kon figuur 5 worden samengesteld. 700 mg/l S is van dezelfde orde van grootte als het sulfaatgehalte wat aanwezig was in de specie tijdens het vullen (tabel 3).



Figuur 5 Sulfaatgehalten op de diepten 20 (boven) en 50 (onder) cm-mv (A 10-20 = bak10, begroeid op 20 cm-mv. B = niet begroeid)

Figuur 5 laat zien dat op een diepte van 20 cm-mv, met uitzondering van bak B12, in alle situaties de gevormde sulfiden worden geoxideerd. B12 is de niet begroeide bak, waarbij de grondwaterstand langzaam wordt gevarieerd. Het effect van begroeiing is vooral bij de bemonstering op 4/5/00 goed zichtbaar. In de begroeide bakken vindt sulfidenoxidatie plaats, terwijl dit in de niet begroeide bakken nog moet beginnen. Toename van het zware metalengehalte vindt pas plaats als het

¹ Aan het einde van het onderzoek zijn boringen verricht (zie 5.4). Hieruit bleek dat naast aërobe delen waarvoor dit geldt er ook nog steeds anaërobe delen aanwezig zijn. De aërobe delen zorgen voor het doorslaan van de cups.

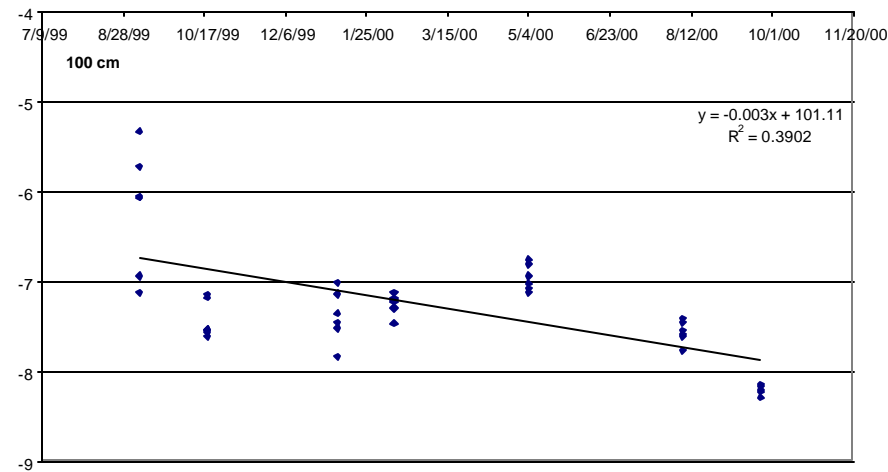
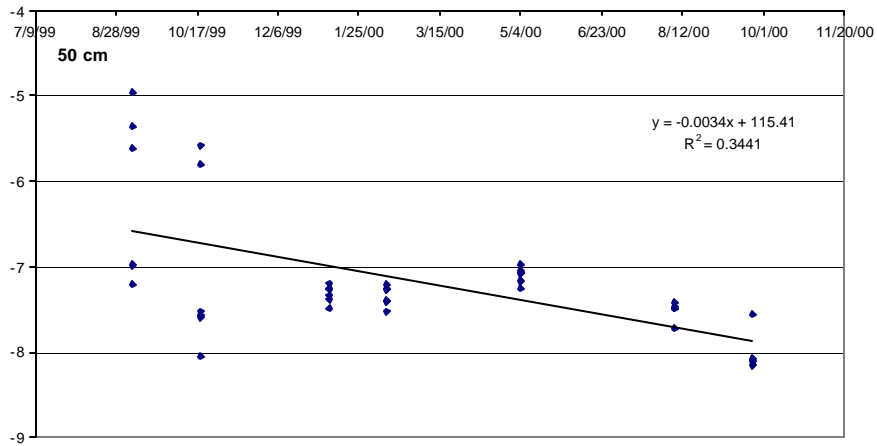
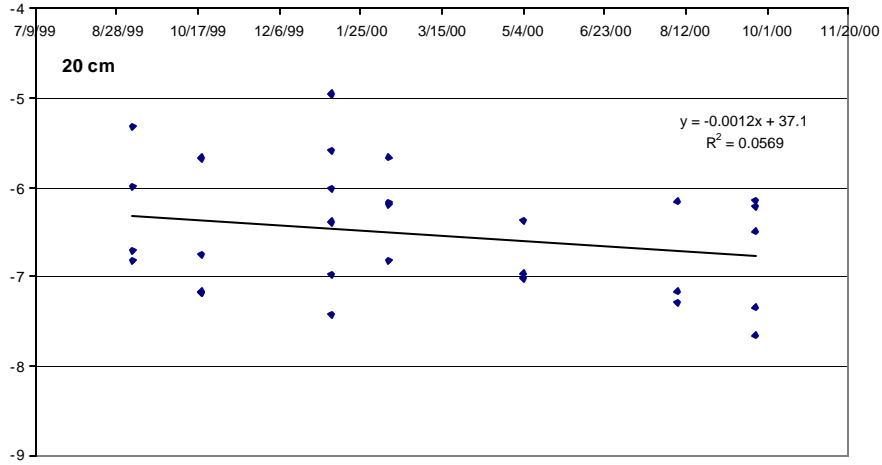
sulfaat gehalte is gestegen tot een niveau van ca 600 mg/l S. De eerste verhoging werd pas gemeten in februari 2000, 4 maanden na de start van de grondwaterstandverlaging. Op een diepte van 50 cm vindt alleen in A14 sulfidenoxidatie plaats. Dit is de begroeide bak met een constant laag grondwaterpeil. Bak A10, snelle variatie van het grondwater, zit op de grens. Het sulfaatgehalte is iets gestegen, maar deze sulfidenoxidatie heeft nog niet geleid tot een verhoging van de gehalten aan zware metalen, of een verlaging van het gehalte aan ijzer. In meer aëroob milieu slaat het opgeloste tweewaardig ijzer neer als driewaardig ijzeroxide.

Op grotere diepte (100 cm-mv) blijft het sulfaatgehalte laag. Dit is ook de laag waar sprake is van volledige verzadiging met water. In de drainagelaag (130 cm-mv) is de concentratie lager dan die in de gesimuleerde kwel. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat gereduceerd water uit de specie naar beneden is gekomen, maar kan ook zijn veroorzaakt door sulfaatreductie in deze laag. Op deze diepte is weinig ijzer aanwezig (drainagezand). Het systeem is hier dan ook niet meer ijzer gestuurd. Er was vrij sulfide aanwezig, merkbaar was aan een H₂S-geur van het afgevoerde water.

5.3.2 Gedrag verontreinigingen

De zware metalen zink, cadmium en lood komen in verhoogd gehalte voor in de specie en kunnen daarom als verontreinigingen worden beschouwd. Helaas is door de aanwezigheid van veel ijzer de aantoonbaarheidsgrens voor cadmium en lood verhoogd, waardoor de meeste meetgegevens zijn weergegeven als kleiner dan. Voor lood is de aantoonbaarheidsgrens kleiner dan de streefwaarde, waardoor er geen nadelige milieueffecten te verwachten zijn. De gegevens zijn echter niet bruikbaar voor een betere procesmatige beschrijving van het gedrag van lood in de specie. Het cadmiumgehalte was bij de start van het onderzoek slechts in één monster verhoogd. Hierna was alles kleiner dan de aantoonbaarheidsgrens. Bij de bemonstering van 7 augustus 2000 werd bij één monster op 20 cm-mv een verhoogd cadmiumgehalte aangetroffen.

In hoofdstuk 2 is aangegeven dat bij precipitatie ontstane kristallijne en amorfe precipitaten van sulfiden na verloop van tijd overgaan in grotere, beter geordende kristallen. Dit leidt tot een verlaging van de oplosbaarheid. Uit de gegevens van zink weergegeven in figuur 6 blijkt dat dit ook werkelijk gebeurt. De activiteit (zie ook hoofdstuk 3.3) van zink is gedaald tijdens de duur van het experiment op de diepten 50 en 100 cm-mv. Uitgedrukt in concentratie (aanhangel 1) is het zinkgehalte gedaald van rond of boven de interventiewaarde (800 µg/l) tijdens het vullen, via waarden rond de streefwaarde (65 µg/l) tot een niveau dat hier regelmatig nog ver onder ligt (10 tot 20 µg/l). Op de diepte 20 cm-mv is in mindere mate sprake van een daling. Op deze diepte vindt immers ook weer oxidatie van sulfiden plaats, wat weer resulteert in een grotere activiteit.

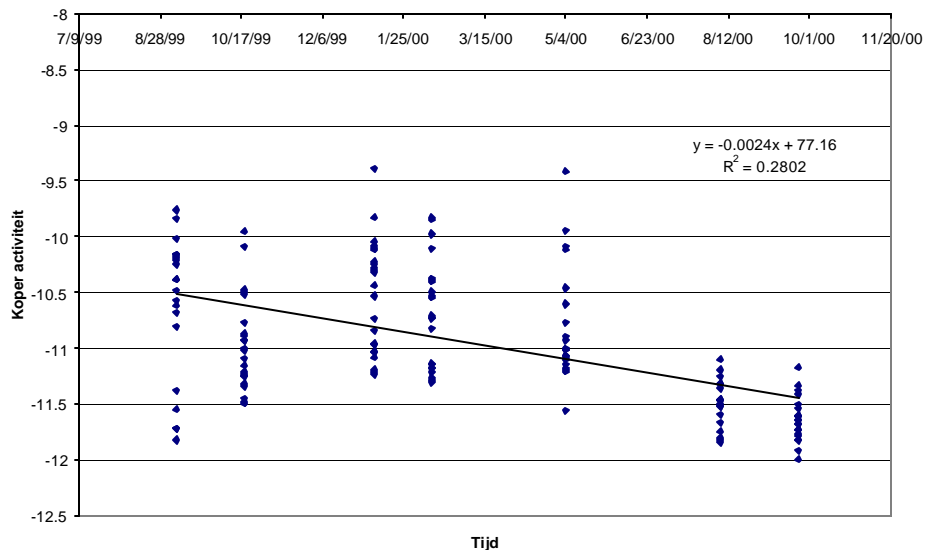


Figuur 6 Logaritme van de Zinkactiviteit in het poriewater als functie van de tijd op verschillende diepten

Verlaging van de activiteit op 50 cm-mv lijkt strijdig met de conclusies getrokken uit figuur 5, dat ook op deze diepte al sulfidenoxidatie plaats vindt. Dit komt omdat van deze tijdstippen op de betreffende diepten geen zinkgehalten bekend zijn. De conclusie dat de oplosbaarheid van gevormd zinksulfide kleiner wordt geldt dus alleen voor dat deel van de bodem waar geen sulfidenoxidatie plaats vindt. Belangrijk is het lage gehalte aan zware metalen op de diepte 130 cm-mv. Bij de gebruikte opstelling is dit de hoeveelheid die zich vanuit het systeem kan verspreiden. Afgezien van een verhoogd zinkgehalte bij de start van het experiment zijn alle gemeten zware metalen gehalten laag. Bij de ingestelde omstandigheden werd er nauwelijks water afgevoerd via de drainlaag. Het meeste water verdween via de verdamping. Afgevoerd water heeft echter wel voldaan aan de streefwaarde voor grondwater.

5.3.3 Overige zware metalen

Voor de zware metalen, koper en nikkel, die in de specie niet in een verhoogd gehalte voorkomen worden vergelijkbare verbanden gevonden. In figuur 7 is dit weergegeven voor het element koper. Het kopergehalte daalt van een niveau van rond de streefwaarde (15 µg/l) naar een niveau ver onder de streefwaarde < 1 µg/l). Het ontbreken van uitschieters vanaf het moment dat dit lage gehalte is bereikt, duidt er op dat het gevormde kopersulfide erg stabiel is.



Figuur 7 Logaritme van de Koperactiviteit in het poriewater als functie van de tijd op de diepten 20; 50 en 100 cm-mv

De nikkelconcentratie daalt van een niveau van 10 µg/l tot beneden de aantoonbaarheidssgrens 5 µmg/l, met uitzondering van een beperkt aantal monsters. Beiden zijn onder het niveau van de streefwaarde van 15 µg/l (tabel 9). De afwijkende waarden zijn gemeten in de meest oppervlakkige monsters waarbij monsternamen mogelijk was. Gezien de vergelijkbare stabiliteit van zinksulfide en

nikkelsulfide, zouden ook hogere zinkgehalten moeten voorkomen. Dit is niet het geval. Hiervoor kon geen verklaring worden gevonden.

Het chroomgehalte in de specie was eveneens niet verhoogd. Dit heeft daarom ook resulteert lage gehalten in de watermonsters, gemiddeld 3.0 µg/l met een standaardafwijking van 1.6 µg/l, tot gevolg. Dit is ruim onder de interventie waarde (30 µg/l) en iets boven de streefwaarde (1 µg/l). Voor diepere ondergrond wordt er gewerkt met een hogere streefwaarde, te weten 2.5 µg/l (Nederlandse Staatscourant 2000). Voor chroom wordt minder duidelijk een dalend gehalte waargenomen. Chroom wordt veelal gezamenlijk met ijzeroxiden gevormd. IJzer is in de specie in overmaat aanwezig, wat blijkt uit de hoge gemeten ijzergehalten. Er zullen chroomsulfiden worden gevormd, maar de nalevering uit de ijzeroxiden (lossen op onder anaërobe omstandigheden) zorgt voor een constant gehalte aan chroom in de waterfase.

Arseen kon in geen van de monsters worden aangetoond. Alle gehalten waren kleiner dan 20 µg/l. Dit ligt iets boven de streefwaarde. Arseen komt vooral als anion voor en kan dus niet neerslaan als sulfide.

5.3.4 Overige parameters

De overige parameters zijn gemeten om de ionsterkte te kunnen berekenen en zonodig een verklaring te kunnen geven voor waarnemingen. De macroparameters Na, K, Ca en Mg variëren rond een bepaalde waarde. In bak 14, de bak met een constant waterpeil worden de gehalten op een diepte van 130 cm langzaam hoger. Water uit de specie heeft het oorspronkelijke water verdrongen. In de overige twee bakken zijn de gehalten meer variabel, wat in overeenstemming is met de variabele grondwaterstand. Ze zijn hoger dan de concentratie in het toegevoerde water, waaruit blijkt dat er menging met water uit de specie heeft plaatsgevonden. In alle bakken kan dus oorspronkelijk speciewater worden afgevoerd. Boven in de specie zijn de gehalten vooral in de zomer hoger. Dit wordt veroorzaakt door verdamping, waardoor er concentrering van het zoutgehalte plaats vindt.

Het opgeloste organisch koolstof (DOC) kan mogelijk zorgen voor een verhoging van de oplosbaarheid van de zware metalen door complexering. De DOC is zeer variabel en er kon geen relatie worden gevonden met de concentratie van één van de zware metalen. Wel lijkt er een seizoensinvloed aanwezig (tabel 10). Of dit een gevolg is van verhoogde afbraak kon niet worden vastgesteld, gezien de hoge achtergrondconcentratie aan anorganisch koolstof (200 – 400 mg/l C).

Tabel 10 Opgelost organisch koolstof (DOC). Gemiddelde per bemonstering

Datum	DOC (mg/l C)
7-9-99	65
19-10-99	34
7-1-00	22
12-2-00	29
4-5-00	27
7-8-00	61
24-9-00	72

De pH is, zoals verwacht werd met deze baggerspecie constant gebleven en varieerde tussen 7.1 en 7.5. Er was geen patroon herkenbaar

5.4 Uitdroging van de bakken

Bij de uitdroging van de bakken konden ten gevolge van doorslaan van de cups steeds minder monsters worden genomen. In diverse oppervlakkige monsters (aanhangel 2) werd sulfidenoxidatie waargenomen en waren de sulfaatgehalten vergelijkbaar met die bij het vullen van de bakken (700 – 900 mg/l S). Dit ging gepaard met een verhoging van het zinkgehalte. Echter de hoge zinkconcentraties zoals gemeten in de eerste bemonstering (7/9/99) werden niet meer terug gevonden. In de monsters van 14/2/01 was het cadmiumgehalte ook verhoogd in de monsters met een hoog sulfaatgehalte. Deze plekken gaven bij de volgende bemonstering op 3/5/01 geen water meer en op dit tijdstip werd in één monster een licht verhoogd cadmiumgehalte aangetroffen bij een licht i.p.v. sterk verhoogd sulfaatgehalte.

Het lage ijzergehalte op veel plekken geeft aan dat er overal een goede mogelijkheid voor oxidatie komt.

Door het drogen was er in de bakken een zakking opgetreden van ca 10 cm. Langs de randen van de bakken waren scheuren aanwezig. Op 14 mei 2001 zijn boringen in de bakken gezet voor een visuele beoordeling van de aërobie. In alle bakken was de bovenste 3 cm zodanig uitgedroogd dat er geen planten konden groeien. Hierdoor is er zeer veel zuurstof aanwezig en aangenomen kan worden dat daar geen sulfiden meer aanwezig zijn. Hierop volgde een relatief droge volledig aërobe laag. De volgende laag was partieel anaëroob. Relatief droge aërobe delen werden afgewisseld met meer anaërobe delen. Hierna was de specie volledig anaëroob en weinig gestructureerd. In tabel 11 zijn de dikten van de verschillende lagen aangegeven. Op het moment van de waarnemingen was de specie 10 cm gezakt en zat het grondwaterpeil op 70 cm-mv.

Tabel 11 Visuele waarnemingen van de mate van aërobie op 14 mei 2001

	<i>aëroob</i>	<i>partieel aëroob</i>	<i>anaëroob</i>
10 begroeid	0-30	30-60	>60
10 onbegroeid	0-20	20-30	>30
12 begroeid	0-35	35-60	>60
12 onbegroeid	0-5	5-25	>25
14 begroeid	0-40	40-60	>45
14 onbegroeid	0-10	10-40	>40

Duidelijk is dat begroeiing leidt tot een verdere oxidatie van de laag baggerspecie. Op een diepte van 50 cm is de grond partieel anaëroob terwijl er geen water meer kon worden onttrokken. Blijkbaar is de hoeveelheid vocht in het aërobe deel zodanig laag dat dit zorgt voor doorslag van de cups.

Scheurvorming heeft alleen maar plaats gevonden langs de wanden. In een meer kleiige specie is het te verwachten dat er in de specie ook scheuren zullen optreden. Scheuren kunnen tot op grotere diepten zorgen voor aanvoer van zuurstof met de bijbehorende sulfidenoxidatie.

Zou op de onderzochte specie weer regen terecht komen dan zal het water in de specie infiltreren, zware metalen en sulfaat zullen worden meegenomen naar grotere diepten. Het waterpeil zal langzaam omhoog komen. Voor de omgeving is het nu van belang dat het aangevoerde water in de specie blijft en niet door afstroming via het oppervlak wordt afgevoerd. Er mag pas water uit de specie worden afgevoerd na herstel van de immobilisatie. Als de situatie van onderaf hersteld zou worden, dus snelle verhoging van het grondwaterpeil, dan kan aan de bovenkant van de specie zware metaal houdend water worden afgevoerd.

6 Conclusies en aanbevelingen

Voor het immobiliseren van zware metalen in de bodem is het gunstig te werken onder anaërobe omstandigheden, waarbij de vorming van sulfiden mogelijk is. Dit proces is gesimuleerd in het rhizotron van Plant Research international. Op basis van de conclusies is het mogelijk adviezen te geven met betrekking tot de inrichting van locaties waar met metalen verontreinigde grond of baggerspecie moet worden opgeslagen..

6.1 Conclusies

Er is bij dit onderzoek uitgegaan van een reeds gerijpte baggerspecie met een verhoogd zink, cadmium en loodgehalte. Door de rijping, transport en het vullen van het rhizotron zijn meer aërobe condities ontstaan waardoor de mobiliteit van de zware metalen was verhoogd. Immobiliserende omstandigheden zijn ingesteld door de waterstand te verhogen en de specie volledig met water te verzadigen. Sulfaatreductie trad niet onmiddellijk op over de gehele diepte. 12 en 20 dagen na het vullen was er nog geen sulfaatreductie meetbaar. Na 54 dagen was er een duidelijke sulfaatreductie meetbaar op de diepten van 50 en 100 cm-mv en een beperkte op de diepte van 20 cm. Dit langzame opstarten van de sulfaatreductie betekent voor de praktijk dat er een periode tot ca 50 dagen nodig kan zijn om de immobilisatie te herstellen na verstoring van het systeem. Afvoer van water in de specie kan dan leiden tot afvoer van zware metalen. Bij de in dit onderzoek opgelegde extreme randvoorwaarden, lage grondwaterstand en weinig tot geen neerslag in de eindfase van het project wordt uiteindelijk vergaande uitdroging verkregen gekoppeld aan een hogere beschikbaarheid van de zware metalen.

Het aanwezig zijn van sulfaatreductie is beschouwd als de start van het experiment waarbij de kwetsbaarheid van het systeem is getest voor een verandering van het grondwaterpeil. Hierbij is niet alleen het grondwaterpeil verlaagd, maar ook de hoeveelheid neerslag drastisch verminderd. De gebruikte grondwaterstandverlaging was 80 cm. Gerealiseerd moet worden dat de gebruikte gerijpte baggerspecie via capillaire in staat was een deel van de uitdroging te compenseren. Zowel in de bakken met constant laag grondwaterniveau als in de bakken met variabel grondwaterniveau vond sulfidenoxidatie plaats in de bovenlaag gerepresenteerd door een bemonstering op 20 cm-mv. Pas als deze oxidatie goed op gang is gekomen, sulfaatgehalten in het poriewater van ca 600 mg/l S, leidde dit tot een verhoging van de concentratie aan zware metalen in het poriewater. De eerste zware metalen in het poriewater werden pas gemeten 4 maanden na de start van de grondwatervariatie. Alleen in de situatie waarin de grondwaterstand constant was verlaagd trad vanaf augustus 2000, 10 maanden na het verlagen van de grondwaterstand sulfaat oxidatie op, op de diepte 50 cm-mv. Geconcludeerd kan worden dat onder de experimentele condities het hermobiliseren van zware metalen een traag proces is.

De activiteit van de zware metalen nam af in de tijd, door vorming van meer stabiele sulfiden. IJzer (II) bleef aanwezig in de waterfase, waardoor aan de randvoorwaarde dat het systeem ijzer gecontroleerd is werd voldaan. Gedurende de gehele periode was er sprake van een verdergaande immobilisatie van de zware metalen op de plekken waar geen oxidatie plaats vond.

6.2 Aanbevelingen

De volgende aanbevelingen zijn van belang bij het ontwerpen van een locatie, waar natuurlijke immobilisatie plaats vindt.

Door te kiezen voor een zo stabiel mogelijk systeem wordt de beschikbaarheid van zware metalen op den duur kleiner. Een goede locatiekeuze waarin zo goed mogelijk aan de hier weergegeven randvoorwaarden wordt voldaan reduceert de milieurisico's van zware metalen drastisch en deze worden op termijn zelfs kleiner. Deze randvoorwaarden zijn.

- Maak gebruik van een kwelsituatie met aanvoer van sulfaathoudende kwel.
- De (gerijpte) baggerspecie dient volledig in de verzadigde zone te liggen.
- Verdamping vanuit de baggerspecie moet worden voorkomen door gebruik te maken van een teellaag en/of ondiep wortelende gewassen. Beworteling dient niet door te dringen tot de te bergen specie zodat bij een onverhoopte daling van het grondwater er geen extra verdamping uit de te bergen specie plaats vindt.

Indien er verstoring van het systeem heeft plaatsgevonden zoals bij het opstarten van dit onderzoek, dan zal gedurende een periode van 50 dagen de invoer van water in het systeem geborgen moeten kunnen worden of moet er een mogelijkheid worden gevonden het afgevoerde water uit die periode te reinigen. Afgevoerd water zal zware metalen bevatten, die door de verstoring zijn gemobiliseerd. Herstel van de situatie kan worden gerealiseerd door aanvoer van water via neerslag. In de uitgedroogde specie zal voldoende berging zijn voor het regenwater. Voorkomen moet worden dat oppervlakkige afvoer, die plaats kan vinden bij heftige regen, het gebied verlaat. Bij het opvoeren van de grondwaterstand moet gezorgd worden dat er bergingsmogelijkheden blijven voor het neerslag overschot voor een periode van minimaal 50 dagen.

Na het creëren van een situatie van een systeem waarin metalen als sulfiden worden geïmmobiliseerd, leidt verlaging van de grondwaterstand niet onmiddellijk tot een verhoging van het zware metalengehalte. Dit wordt vooraf gegaan door een verhoging van het sulfaatgehalte. Begroeiing zorgt voor een versnelling van de sulfidenoxidatie. Mobilisatie van zware metalen kan worden vertraagd door er voor te zorgen dat de wortels van gewassen niet doordringen in de specie, bijvoorbeeld door te zorgen voor een teellaag op de specie en/of gebruik te maken van ondiep wortelende gewassen. Indien toch beworteling aanwezig is in de specie dient bij

verstoring van het systeem de verdamping te worden gereduceerd door snoeien, maaien of verwijderen van de gewassen.

Kanttekening.

Dit onderzoek is gebaseerd op één enkele al gerijpte specie. Bij andere species moet rekening worden gehouden met snellere of minder snelle uitdroging onder extreme omstandigheden. In meer zandige bodems zal uitdroging met de daarbij horende sulfidenoxidatie sneller gaan dan in dit rapport beschreven. In meer kleiige bodems zal het langzamer gaan, alhoewel scheurvorming weer kan zorgen voor versnelde oxidatie. Dit is niet verder onderzocht. Ook is niet onderzocht hoe moet worden omgegaan met verse baggerspecie. Bij verse baggerspecie zal ontwatering kunnen optreden en worden een meer consistente massa verkregen. Het is echter ook mogelijk dat de specie onder de vereiste omstandigheden weinig draagkracht zal geven en er een moeras wordt gecreëerd.

Literatuur

- Geijn, S.C. van de, J. Vos, J. Groenwold, J. Goudriaan & P. Leffelaar (1994). The Wageningen Rhizolab - a facility to study soil-root-shoot-atmosphere interactions in crops. I. Descriptions of the main functions. *Plant and Soil* 161: 275-287.
- Janssen, A.M.J. (1985). Solubility controlling processes in anoxic systems for some trace elements. Delft Hydraulics Laboratory, Report S691, Delft, the Netherlands.
- Sluijs, P. van der en W.P. Locher (1990) Korrelgrootte. In: Locher, W.P., en H. de Bakker (eds). *Bodemkunde van Nederland, Deel 1, Algemene Bodemkunde*. Malmberg, Den Bosch.
- Loring, D.H., 1976. The distribution and partition of zinc, copper and lead in the sediments of the Saguenay fjord. *Can. J. Earth Sci.*, 13, 960-971
- Nederlandse Staatscourant, 2000. Nieuwe interventie- en streefwaarden voor bodemsaneringsoperaties. Officiële publicaties, Nederlands Staatscourant Nr. 39.
- Piper, D.Z., 1971. The distribution of Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in Framvaren, a Norwegian anoxic fjord. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 531-550.
- Querner, E., 2001. Persoonlijke mededeling, Alterra Wageningen
- Rijtema, P.E., P. Groenendijk en J.G. Kroes (1999). Environmental impact of land use in rural regions. Series on environmental science and management. Imperial College Press, London.
- Salomons, W. and U. Forstner (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer Publishing Co
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1982. *Aquatic Chemistry Second Edition*. Wiley-Interscience, New York.
- Toorn, A. van den, 2001a. Het vervaardigen van polyacrylaat cups voor het verzamelen van watermonsters in verzadigde en onverzadigde zone van de bodem. Alterra Standaard Werkvoorschrift E3200.
- Toorn, A. van den, 2001b. Het installeren van cups in de bodem. Alterra Standaard Werkvoorschrift E3202.
- Toorn, A. van den, 2001c. Het bemonsteren van geïnstalleerde cups. Alterra Standaard Werkvoorschrift E3203.

Vaughan, D.J., Graig, J.R., 1978. Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge University Press, Cambridge.

Aanhangsel 1. Meetresultaten in de watermonsters

07-09-99

	Ec mS/cm	pH	IC mg C/l	DOC mg C/l	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm	Al ppm	Fe ppm	Mn ppm	P-tot ppm	S-tot ppm	Cd ppb	Zn ppb	Pb ppb	Cu ppb	Cr ppb	Ni ppb
A 10-20	4.14	7.46	199	91	220	87	426	205	0.02	9.8	4.15	0.02	97	0.50	1602	<10	18.0	3.52	11.65
A 10-50	4.40	7.11	233	36	178	102	566	124	0.02	48.9	7.16	2.39	123	4.00	6674	<10	10.9	3.64	6.82
A 10-100	4.00	7.39	212	95	160	88	528	105	0.02	48.5	4.73	2.01	137	0.50	170	<10	9.1	3.18	12.75
A 10-130	1.53	7.31	86	39	47	36	186	38	0.02	0.1	0.70	0.05	50	0.50	12935	<10	10.2	1.00	13.32
B 10-20	3.99	7.58	128	105	212	74	504	136	0.02	12.9	5.02	0.02	141	0.50	7081	<10	0.5	3.61	2.25
B 10-50	4.40	7.16	266	48	156	91	595	120	0.02	50.4	6.26	1.85	116	0.50	3429	<10	2.6	3.26	5.13
B 10-100	4.08	7.58	176	85	162	96	542	110	0.02	48.4	6.59	1.80	112	0.50	6758	<10	0.5	3.36	9.04
B 10-130	1.21	7.67	72	35	39	26	161	27	0.02	0.1	0.51	0.04	46	0.50	899	<10	5.7	1.00	11.59
A 12-20	4.20	7.45	177	95															
A 12-50																			
A 12-100	3.84	7.34	239	81	138	81	436	98	0.02	49.6	4.86	1.19	58	0.50	2582	<10	0.5	2.94	2.25
A 12-130	1.06	7.42	64	28	33	15	142	18	0.02	0.2	0.30	0.05	41	0.50	307	<10	8.6	1.00	5.58
B 12-20																			
B 12-50	4.46	7.17	277	53	147	82	620	115	0.02	48.6	7.06	1.92	137	0.50	2092	<10	0.5	2.81	2.25
B 12-100	3.49	7.53	158	107	142	81	356	202	0.02	19.7	2.55	0.02	69	0.50	139	<10	6.3	2.80	11.25
B 12-130	1.16	7.30	73	42	36	24	145	23	0.02	0.1	0.44	0.02	38	0.50	227	<10	16.0	1.00	10.12
A 14-20	4.13	7.38	201	51	167	86	423	152	0.02	15.5	3.81	0.21	88	0.50	205	<10	23.3	3.22	18.18
A 14-50	3.90	7.38	154	81	164	77	371	0	0.02	17.7	2.11	0.18	119	0.50	85	<10	6.9	2.76	11.62
A 14-100	4.17	7.59	158	88	188	98	455	196	0.02	26.8	4.79	0.98	182	0.50	1444	<10	12.8	3.69	16.41
A 14-130	1.29	7.22	73	41	41	25	133	22	0.02	0.1	0.49	0.02	41	0.50	139	<10	18.2	1.00	13.80
B 14-20	4.45	7.36	189	66	191	93	443	229	0.02	34.5	3.07	0.17	166	0.50	171	<10	13.6	3.42	10.27
B 14-50	4.61	7.40	204	50	182	95	493	152	0.02	27.9	5.06	0.18	201	0.50	114	<10	0.5	3.95	9.97
B 14-100	4.58	7.32	227	72	182	109	449	110	0.02	39.7	5.41	1.11	89	0.50	1048	<10	14.8	3.28	10.62
B 14-130	1.13	7.28	64	40	39	28	123	21	0.02	0.2	0.47	0.02	42	0.50	138	<10	20.7	1.00	11.29

19-10-99

	Ec mS/cm	pH	IC mg C/l	DOC mg C/l	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm	Al ppm	Fe ppm	Mn ppm	P-tot ppm	S-tot ppm	Cd ppb	Zn ppb	Pb ppb	Cu ppb	Cr ppb	Ni ppb
A 10-20	4.33	7.40	273	29	263	72	539	125	0.02	31.1	6.52	0.23	51	0.50	67	<10	6.9	2.69	7.25
A 10-50	4.29	7.30	360	38	227	86	548	125	0.02	35.6	6.49	1.95	25	0.50	29	<10	1.7	2.98	5.67
A 10-100	3.43	7.33	298	29	157	65	488	85	0.02	26.8	4.67	2.00	35	0.50	28	<10	1.2	2.69	7.18
A 10-130	1.09	7.31	69	15	56	20	141	23	0.02	3.3	1.96	0.02	39	0.50	142	<10	0.5	1.00	3.87
B 10-20	4.39	7.34	290	33	287	75	522	129	0.02	42.2	6.14	1.37	67	2.00	67	<10	0.5	2.44	2.65
B 10-50	4.32	7.34	346	33	225	82	565	125	0.02	41.3	5.91	2.15	33	0.50	30	<10	3.1	3.32	5.56
B 10-100	4.13	7.33	348	34	216	91	500	119	0.02	39.4	6.05	2.27	4	0.50	81	<10	1.0	3.11	6.74
B 10-130	1.30	7.40	90	19	59	21	149	21	0.02	0.1	1.48	0.02	34	0.50	21	<10	0.5	1.00	13.88
A 12-20	4.36	7.30	244	28	251	84	585	140	0.02	45.2	6.86	1.67	145	0.50	54	<10	0.5	3.16	4.39
A 12-50	4.29	7.34	340	99	221	82	561	128	0.02	38.1	6.35	2.18	60	0.50	4291	<10	3.2	3.17	4.89
A 12-100	3.90	7.34	325	23	192	74	457	105	0.02	41.7	5.45	1.65	2	0.50	66	<10	0.5	2.59	2.25
A 12-130	1.17	7.44	100	17	69	25	181	24	0.02	3.2	1.54	0.02	33	0.50	23	<10	12.6	1.00	7.80
B 12-20																			
B 12-50	4.39	7.30	359	23	207	75	601	124	0.02	42.9	6.76	1.82	51	0.50	30	<10	0.5	2.96	2.25
B 12-100	4.06	7.35	344	31	201	78	521	114	0.02	37.6	5.62	1.98	12	0.50	31	<10	2.7	2.99	5.37
B 12-130	1.37	7.36	101	18	68	25	179	24	0.02	3.3	1.53	0.02	31	0.50	22	<10	0.7	1.00	7.18
A 14-20	4.01	7.40	197	29	222	71	503		0.02	20.6	5.78	0.77	123	0.50	144	<10	2.8	2.53	10.23
A 14-50	3.50	7.84	126	80	243	76	260		0.02	5.0	0.53	0.02	69	0.50	22	<10	5.7	1.92	27.17
A 14-100	4.44	7.45	286	33	227	82	494		0.02	35.3	6.17	2.19	50	0.50	29	<10	0.9	3.04	2.25
A 14-130	1.13	7.44	67	18	57	13	145	19	0.02	1.5	1.15	0.02	45	0.50	19	<10	0.5	1.00	2.25
B 14-20	4.62	7.42	323	49	254	80	607	146	0.02	37.5	6.92	0.94	111	0.50	2886	<10	0.5	3.01	2.25
B 14-50	4.07	7.40	263	72	226	76	436	135	0.02	22.3	3.68	1.06	75	0.50	2275	<10	2.2	2.62	10.36
B 14-100	4.25	7.34	334	24	213	84	473	121	0.02	39.0	5.53	2.15	2	0.50	30	<10	0.9	3.06	7.51
B 14-130	1.51	7.31	104	14	76	33	182	29	0.02	4.0	2.13	0.02	34	0.50	21	<10	0.5	1.00	6.85

07-01-00

	Ec mS/cm	pH	IC mg C/l	DOC mg C/l	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm	Al ppm	Fe ppm	Mn ppm	P-tot ppm	S-tot ppm	Cd ppb	Zn ppb	Pb ppb	Cu ppb	Cr ppb	Ni ppb
A 10-20	4.46	6.99	129.6	24	280	65	583	133	0.04	13.6	9.21	0.02	224	0.50	1059	<10	6.1	3.59	17.93
A 10-50	4.34	7.39	288.3	6	216	74	591	131	0.04	51.3	6.30	0.51	2	0.50	51	<10	0.5	3.04	2.25
A 10-100	4.41	7.18	335.0	18	220	70	608	139	0.02	48.3	6.56	0.39	6	0.50	25	<10	0.5	2.74	2.25
A 10-130	1.53	7.23	101.8	10	77	24	195	33	0.05	4.3	2.72	0.01	26	0.50	26	<10	2.5	1.00	2.25
B 10-20	3.90	7.49	119.7	38	240	75	531	133	0.07	15.6	6.46	0.14	178	0.50	320	<10	8.9	3.10	7.79
B 10-50	4.49	7.08	403.1	24	208	67	637	129	0.02	61.1	6.71	0.77	14	0.50	24	<10	0.5	2.64	2.25
B 10-100	4.02	7.12	340.2	34	200	69	500	119	0.02	53.4	5.77	1.38	1	0.50	12	<10	0.5	3.34	2.25
B 10-130	1.65	7.17	105.7	17	84	21	216	35	0.04	4.4	3.38	0.02	28	0.50	15	<10	0.5	1.00	2.25
A 12-20	4.29	7.13	169.9	18	238	69	561	136	0.02	20.1	7.16	0.20	182	0.50	456	<10	3.3	3.69	7.41
A 12-50	4.37	7.21	379.6	15	209	71	584	134	0.02	35.7	6.14	0.15	7	0.50	45	<10	1.4	3.11	2.25
A 12-100	3.97	7.39	292.4	42	214	77	513	111	0.08	52.3	5.94	0.99	1	0.50	51	<10	1.3	3.07	2.25
A 12-130	1.34	7.23	95.47	14	68	12	189	25	0.02	0.8	2.56	0.02	23	0.50	1	<10	5.4	1.00	5.84
B 12-20	4.37	7.19	265.3	20	282	68	549	128	0.04	33.6	6.29	0.40	64	0.50	68	<10	2.7	3.00	2.25
B 12-50	4.44	7.20	332.2	12	235	77	595	128	0.03	38.9	6.11	0.63	9	0.50	29	<10	1.9	2.75	2.25
B 12-100	4.05	7.17	331.0	14	197	76	526	120	0.02	47.9	5.78	1.18	1	0.50	49	<10	1.8	2.69	2.25
B 12-130																			
A 14-20	4.37	6.95	122.1	17	238	56	654	140	0.02	0.3	11.98	0.00	399	0.50	4124	<10	10.2	4.44	67.02
A 14-50	4.30	7.19	383.5	42	229	67	559	248	0.04	24.9	5.74	0.02	6	0.50	44	<10	8.2	2.85	2.25
A 14-100	4.27	7.21	375.2	45	212	77	523	145	0.04	39.5	5.96	1.43	3	0.50	101	<10	1.6	3.27	2.25
A 14-130	1.59	7.21	112.3	10	89	22	210	34	0.02	4.0	3.00	0.02	30	0.50	13	<10	0.5	1.00	2.25
B 14-20	4.42	7.27	328.5	33	240	68	601	139	0.02	35.6	7.63	0.59	51	0.50	35	<10	2.4	3.21	2.25
B 14-50	4.38	7.18	420.9	9	219	66	595	136	0.02	54.1	5.95	1.17	2	0.50	44	<10	1.2	2.96	2.25
B 14-100	3.99	7.04	379.6	26	219	81	521	126	0.02	58.2	6.35	1.63	1	0.50	21	<10	0.5	2.98	2.25
B 14-130	1.51	7.11	121.5	18	77	22	203	32	0.05	5.1	3.13	0.03	20	0.50	34	<10	0.5	1.00	2.25

11-02-00

	Ec mS/cm	pH	IC mg C/l	DOC mg C/l	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm	Al ppm	Fe ppm	Mn ppm	P-tot ppm	S-tot ppm	Cd ppb	Zn ppb	Pb ppb	Cu ppb	Cr ppb	Ni ppb
A 10-20																			
A 10-50	4.46	7.19	396.7	42	215	72	588	134	0.02	15.5	6.23	0.00	3	0.50	55	<10	3.8	3.32	2.25
A 10-100	4.14	7.18	386.3	45	189	66	536	107	0.02	39.4	5.35	1.24	2	0.50	63	<10	3.4	2.71	2.25
A 10-130	1.60	7.00	111.8	16	77	21	209	33	0.02	5.0	3.03	0.04	33	0.50	39	<10	2.3	1.00	2.25
B 10-20	4.60	7.14	284.4	51	274	63	545	128	0.02	35.5	5.95	0.33	60	0.50	129	<10	3.1	3.54	2.25
B 10-50	4.77	7.16	406.0	55	220	70	598	130	0.02	52.8	5.88	0.62	5	0.50	66	<10	1.8	3.39	2.25
B 10-100	4.18	7.17	390.1	44	197	73	518	118	0.02	46.8	5.61	0.74	1	0.50	51	<10	2.0	2.68	2.25
B 10-130	1.82	7.19	139.7	14	87	29	225	37	0.05	6.2	4.05	0.03	25	0.50	51	<10	1.8	2.10	2.25
A 12-20	4.83	7.11	145.3	22	279	74	645	162	0.02	11.5	8.33	0.09	311	0.50	1021	<10	6.2	3.86	18.82
A 12-50	4.52	7.08	394.8	45	214	68	589	129	0.02	19.2	5.92	0.06	2	0.50	34	<10	0.5	3.50	2.25
A 12-100	4.02	7.27	351.8	47	193	68	493	112	0.04	38.9	5.63	0.46	1	0.50	74	<10	0.9	2.57	2.25
A 12-130	1.74	7.18	136.5	19	82	23	221	33	0.04	1.5	3.24	0.02	17	0.50	49	<10	0.5	1.00	8.04
B 12-20	4.31	7.21	186.7	21	243	73	535	132	0.02	13.8	6.20	0.02	162	0.50	379	<10	5.6	3.15	8.91
B 12-50	4.72	7.17	435.8	13	214	69	620	126	0.02	37.9	6.43	0.10	3	0.50	45	<10	1.4	2.63	2.25
B 12-100	4.20	7.14	381.9	28	196	72	517	122	0.02	50.1	5.57	0.75	2	0.50	64	<10	1.2	3.10	2.25
B 12-130	1.75	7.17	140.0	16	81	24	219	35	0.02	5.0	3.57	0.02	19	0.50	21	<10	0.5	1.00	2.25
A 14-20					250	63	630	140	0.02	12.8	7.64	0.10	324	0.50	2306	<10	10.0	2.98	39.82
A 14-50	4.54	7.21	404.9	7	230	65	572	123	0.02	36.2	5.91	0.30	2	0.50	32	<10	3.7	3.10	2.25
A 14-100	4.46	7.14	380.4	21	223	79	525	146	0.02	40.1	5.89	0.97	1	0.50	47	<10	1.0	2.68	2.25
A 14-130	1.78	7.22	119.9	24	93	23	223	39	0.02	5.2	3.54	0.02	33	0.50	47	<10	0.6	1.00	2.25
B 14-20	4.35	7.20	302.9	13	242	68	557	131	0.02	29.6	6.72	0.40	64	0.50	423	<10	2.6	3.08	7.24
B 14-50	4.59	7.15	429.9	43	214	64	615	138	0.02	58.0	5.93	1.16	1	0.50	30	<10	0.5	2.65	2.25
B 14-100	4.36	7.12	389.5	27	210	78	536	133	0.02	52.7	5.58	0.89	1	0.50	28	<10	0.5	2.94	2.25
B 14-130	1.66	7.19	107.7	14	83	20	217	33	0.02	6.1	3.18	0.06	36	0.50	19	<10	0.5	1.00	2.25

04-05-00

	Ec mS/cm	pH	IC mg C/l	DOC mg C/l	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm	Al ppm	Fe ppm	Mn ppm	P-tot ppm	S-tot ppm	Cd ppb	Zn ppb	Pb ppb	Cu ppb	Cr ppb	Ni ppb
A 10-20											5.16	0.80							
A 10-50	4.42	7.01	289	95	190	75	560	124	0.02	35.2	3.81	0.83	6	0.50	52	<10	0.5	4.65	2.25
A 10-100	4.00	7.04	129	12	83	22	247	109	0.02	2.0	3.19	0.45	27	0.50	42	<10	0.5	2.39	2.25
A 10-130	1.66	6.87	118	17	82	29	206	34	0.02	5.3			34	0.50	46	<10	0.5	2.30	2.25
B 10-20	4.26	7.01	293	33	260	72	516	113	0.02	22.5	5.59	0.32	23	0.50	68	<10	0.5	5.24	2.25
B 10-50	4.62	7.03	279	26	234	84	598	132	0.02	39.2	5.22	0.66	6	0.50	60	<10	0.5	4.44	2.25
B 10-100	4.03	7.09	259	23	192	80	523	121	0.02	31.4	3.91	0.66	5	0.50	88	<10	5.4	5.66	2.25
B 10-130	1.77	7.09	82	11	89	26	239	37	0.02	5.7			31	0.50	68	<10	0.5	2.38	2.25
A 12-20											5.44	0.80							
A 12-50	4.47	7.23	267	32	237	86	604	136	0.04	13.3	5.24	0.88	7	0.50	50	<10	0.5	5.06	2.25
A 12-100	3.79	7.19	216	26	190	77	489	109	0.02	26.8	5.70	0.95	5	0.50	57	<10	23.3	5.13	2.25
A 12-130	1.76	6.98	370	23	214	89	543	35	0.04	40.3			6	0.50	63	<10	0.5	5.32	2.25
B 12-20	4.10	7.29	103	27	235	80	525	125	0.04	14.4	6.21	0.62	77	0.50	213	<10	5.3	4.76	6.96
B 12-50	4.57	6.98	424	33	215	77	631	121	0.02	35.8	5.28	1.00	6	0.50	59	<10	0.5	4.05	2.25
B 12-100	4.06	7.16	243	20	200	82	517	118	0.02	32.5	5.71	0.31	6	0.50	48	<10	0.5	4.32	2.25
B 12-130	1.79	6.93	384	30	214	80	592	36	0.04	31.9			11	0.50	59	<10	0.5	4.70	2.25
A 14-20											5.80	0.76							
A 14-50	4.22	7.30	167	39	249	80	631		0.02	7.2	6.07	1.13	7	0.50	53	<10	6.2	6.85	2.97
A 14-100	3.98	7.31	178	32	222	88	573	143	0.04	12.4	3.80	0.61	7	0.50	48	<10	0.5	10.30	4.29
A 14-130	1.97	6.96	90	9	103	29	262	43	0.02	7.3			31	0.50	43	<10	0.5	2.67	2.25
B 14-20	4.20	7.33	181	20	246	76	574	125	0.10	17.1	6.01	0.18	27	0.50	56	<10	1.6	5.28	2.25
B 14-50	4.50	7.07	394	38	228	77	632	130	0.02	42.4	4.23	1.05	6	0.50	72	<10	0.5	5.31	2.25
B 14-100	4.21	7.04	140	19	87	25	276	37	0.08	4.8	3.81	0.48	20	0.50	77	<10	0.5	2.43	2.25
B 14-130	2.06	7.02	87	6	107	30	291	44	0.02	7.0			28	0.50	41	<10	0.5	3.00	2.25

07-08-00

	Ec mS/cm	pH	IC mg C/l	DOC mg C/l	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm	Al ppm	Fe ppm	Mn ppm	P-tot ppm	S-tot ppm	Cd ppb	Zn ppb	Pb ppb	Cu ppb	Cr ppb	Ni ppb
A 10-20																			
A 10-50	3.49	7.08	217	60	292	84	459	145	0.02	3.0	1.41	0.02	44	0.50	26	<10	0.5	5.60	2.30
A 10-100	2.94	7.30	202	67	171	79	250	98	0.02	2.4	0.81	0.02	4	0.50	24	<10	0.5	5.90	15.30
A 10-130	1.84	7.26	131	31	91	31	238	46	0.02	1.3	3.72	0.02	24	0.50	23	<10	0.5	1.00	2.30
B 10-20																			
B 10-50	4.32	7.07	137	83	265	95	565	137	0.02	15.2	4.04	0.02	8	0.50	28	<10	0.5	3.20	2.30
B 10-100	3.45	7.13	310	53	201	87	427	119	0.02	6.9	2.84	0.02	6	0.50	27	<10	0.5	2.60	2.30
B 10-130	1.90	7.06	381	58	93	32	231	40	0.02	6.5	4.02	0.02	16	0.50	54	<10	0.5		
A 12-20	5.89	7.08	106	144	465	80	978	266	0.02	29.0	16.13	0.02	602	0.50	70	<10	0.5		
A 12-50	3.91	7.21	223	127	286	86	457	146	0.02	20.5	2.43	0.02	8	0.50	28	<10	0.5	3.00	2.30
A 12-100	3.55	7.27	282	51	181	83	422	102	0.02	14.5	3.80	0.02	6	0.50	28	<10	0.5	2.83	2.30
A 12-130																			
B 12-20	5.15	7.11	184	40	376	97	627	161	0.02	32.0	5.58	0.02	47	0.50	29	<10	0.5	4.70	2.30
B 12-50	4.46	7.13	363	45	243	84	592	135	0.02	33.4	4.85	0.02	10	0.50	30	<10	0.5	3.10	2.30
B 12-100	3.92	7.09	281	45	211	89	500	116	0.02	31.1	4.54	0.02	8	0.50	29	<10	0.5	3.00	2.30
B 12-130	1.10	7.26	74	23	56	17	139	17	0.02	0.7	2.31	0.02	14	0.50	19	<10	0.5	1.00	2.30
A 14-20																			
A 14-50																			
A 14-100	3.26	7.25	207	54	208	80	321	124	0.02	0.5	1.72	0.02	6	0.50	25	<10	0.5	5.90	25.00
A 14-130	1.93	7.10	111	23	103	28	244	40	0.02	3.9	3.64	0.02	33	0.50	23	<10	0.5	2.60	2.30
B 14-20	5.15	7.25	45	29	296	69	964	170	0.02	0.1	4.33	0.02	781	2.00	327	<10	0.5	4.00	
B 14-50	3.74	7.37	176	48	255	82	470	138	0.02	28.4	3.17	0.05	9	0.50	28	<10	0.5	3.70	2.30
B 14-100	3.88	7.20	259	43	218	90	501	122	0.02	26.8	4.47	0.02	8	0.50	28	<10	0.5	3.20	2.30
B 14-130	1.93	6.74	86	133	103	27	249	39	0.02	5.5	3.75	0.02	36	0.50	75	<10	0.5		

24-09-00

	Ec mS/cm	pH	IC mg C/l	DOC mg C/l	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm	Al ppm	Fe ppm	Mn ppm	P-tot ppm	S-tot ppm	Cd ppb	Zn ppb	Pb ppb	Cu ppb	Cr ppb	Ni ppb
A 10-20	7.11	7.25	96	104	477	74	1072		0.02	0.8	14.91	0.02	649	0.50	303	<10	0.5	7.67	
A 10-50	4.47	7.28	295	84	278	77	649	132	0.02	16.5	7.76	0.27	139	0.50	35	<10	0.5	4.56	7.43
A 10-100																			
A 10-130	0.99	6.88	79	23	57	24	121	18	0.02	4.2	2.45	0.06	23	0.50	11	<10	0.5	1.00	2.25
B 10-20	4.60	6.82	127	49	306	67	658	142	0.02	14.4	11.96	0.56	368	0.50	11	<10	0.5	8.00	11.26
B 10-50	4.44	7.15	415	127	273	86	601	125	0.02	26.0	4.78	0.11	1	0.50	11	<10	0.5	3.34	10.44
B 10-100	3.78	7.21	399	99	196	85	530	111	0.02	20.5	4.58	0.21	1	0.50	11	<10	0.5	2.21	2.25
B 10-130	0.97	6.84	64	89	55	32	115	16	0.02	2.0	2.32	0.02	23	0.50	35	<10	0.5		
A 12-20	5.33	7.20	40	55	362	67	794	171	0.02	0.1	4.83	0.02	647	0.50	398	<10	0.5	2.59	
A 12-50	3.92	7.22	334	86	205	69	498	117	0.02	13.8	4.40	0.02	2	0.50	11	<10	0.5	1.00	2.25
A 12-100	3.20	7.47	280	92	170	72	350	92	0.02	3.9	2.67	0.06	2	0.50	11	<10	0.5	1.00	2.25
A 12-130	1.32	7.33	113	26	62	38	147	18	0.02	4.5	2.62	0.00	9	0.50	11	<10	0.5	1.00	3.76
B 12-20	4.52	7.56	114	50	342	78	522	124	0.02	0.5	4.88	0.02	132	0.50	43	<10	0.5		
B 12-50	3.79	7.39	278	88	233	79	593	123	0.02	9.5	4.56	0.02	1	0.50	11	<10	0.5	6.08	42.35
B 12-100	3.83	7.26	400	89	196	84	502	108	0.02	25.9	4.63	0.16	1	0.50	11	<10	0.5	2.04	2.25
B 12-130	1.30	7.17	117	35	70	26	170	22	0.02	4.9	3.19	0.11	11	0.50	11	<10	0.5	2.04	2.25
A 14-20																			
A 14-50																			
A 14-100	3.20	7.48	257	87	198	85	411	111	0.02	3.4	3.08	0.02	1	0.50	11	<10	0.5	2.08	5.69
A 14-130	2.00	7.17	160	39	117	37	270	43	0.02	9.4	4.21	0.02	22	0.50	11	<10	0.5	1.00	2.25
B 14-20	4.85	7.38	46	42	288	61	849	141	0.02	0.1	0.90	0.01	625	0.50	429	<10	0.5	7.91	40.51
B 14-50	4.18	7.25	364	82	217	68	539	127	0.02	27.9	4.57	0.55	2	0.50	11	<10	0.5	1.00	2.25
B 14-100	3.60	7.36	340	89	196	81	464	116	0.02	15.7	4.52	0.04	1	0.50	11	<10	0.5	2.21	2.25
B 14-130	1.98	7.05	141	84	108	29	246	38	0.02	7.5	4.23	0.24	24	0.50	28	<10	0.5		

Aanhangsel 2 Meetresultaten tijdens het uitdrogen van de bakken

Sample_ID	Cd	Zn	Pb	Cu	Cr	Ni	S	Fe	Al	Ca	As	K	Mg	Mn	Na	P
	[ug/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[ug/l]	[ug/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[ug/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
14-2-01	2.20	457	< 0.01	0.014	4.25	< 5.6	900	0.57	0.08	795.8	< 16	60.9	216.5	1.23	344.5	0.07
Meng 20	< 0.69	27	< 0.01	< 0.003	1.00	< 5.6	12.21	3.93	< 0.06	491.9	< 16	57.4	118.9	3.83	226.8	< 0.06
A-10-50	< 0.69	31	< 0.01	< 0.003	1.00	< 5.6	1.27	8.74	< 0.06	437.3	< 16	57.5	104.0	3.62	157.0	0.13
A-10-100	< 0.69	23	< 0.01	< 0.003	1.00	< 5.6	21.71	12.92	< 0.06	195.4	< 16	35.5	32.3	4.13	79.8	0.16
A-10-130	< 0.69	27	< 0.01	< 0.003	1.47	< 5.6	22.41	9.60	< 0.06	205.2	< 16	41.0	33.8	4.42	86.4	< 0.06
B-10-130	< 0.69	29	< 0.01	< 0.003	1.00	< 5.6	1.51	22.13	< 0.06	436.2	< 16	60.9	108.6	3.89	170.2	0.23
A-12-100	< 0.69	43	< 0.01	< 0.003	1.00	< 5.6	1.69	4.94	< 0.06	543.9	< 16	61.2	139.2	4.08	224.0	0.09
B-12-50	< 0.69	27	< 0.01	< 0.003	1.00	< 5.6	1.37	13.17	< 0.06	475.3	< 16	62.3	119.1	4.06	187.4	< 0.06
B-12-100	< 0.69	33	< 0.01	< 0.003	1.00	< 5.6	1.31	6.73	< 0.06	392.3	< 16	60.9	118.1	3.26	184.7	0.22
A-14-100	< 0.69	24	< 0.01	< 0.003	1.00	< 5.6	95.55	8.22	< 0.06	270.4	< 16	33.0	46.9	3.15	121.4	< 0.06
A-14-130	1.52	404	< 0.01	0.008	1.97	< 5.6	900	0.15	< 0.06	836.0	< 16	59.3	216.2	1.14	327.7	0.11
B-14-20	< 0.69	29	< 0.01	< 0.003	1.00	< 5.6	1.37	26.13	< 0.06	446.7	< 16	65.5	113.1	3.98	186.7	0.23
B-14-100	< 0.69	28	< 0.01	< 0.003	1.00	< 5.6	132.23	1.53	< 0.06	324.1	< 16	32.6	47.9	3.10	126.8	< 0.06

Sample_ID	Cd	Zn	Pb	Cu	Cr	Ni	S	Fe	Al	Ca	As	K	Mg	Mn	Na	P	IC	TOC	pH
	[ug/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[ug/l]	[ug/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[ug/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	
3-5-01	< 0.69	371	< 0.013	0.006			707.10	0.48	< 0.06	915.4	< 16	62.9	181.2	2.00	311.9	< 0.06	196.4	55.7	7.55
meng-20	< 0.69	47	< 0.013	< 0.003	1.00	< 5.6	16.36	20.03	0.269	446.3	< 16	58.7	133.7	2.98	232.8	0.07	235.3	44.7	7.35
A 10-50	< 0.69	34	< 0.013	< 0.003	1.00	< 5.6	1.31	6.65	< 0.06	557.5	< 16	59.4	101.1	4.98	161.9	0.26	100.5	12.1	7.36
A 10-100	< 0.69	28	< 0.013	< 0.003	1.00	< 5.6	61.92	4.10	< 0.06	221.1	< 16	40.6	32.1	2.28	88.1	0.08	38.7	31.6	7.06
A 10-130	< 0.69	35	< 0.013	< 0.003	1.00	< 5.6	117.53	0.22	< 0.06	272.2	< 16	46.7	34.1	2.44	93.7	< 0.06	77.9	32.4	7.08
B 10-130	< 0.69	36	< 0.013	< 0.003	1.00	< 5.6	1.65	14.08	< 0.06	412.8	< 16	59.3	102.3	3.76	154.2	0.12	324.8	66.4	7.27
A 12-100	< 0.69	63	< 0.013	< 0.003	1.00	< 5.6	1.28	29.45	< 0.06	487.4	< 16	65.8	115.7	4.54	179.3	0.17	205.7	162.1	7.20
B 12-100	< 0.69	25	< 0.013	< 0.003	1.00	< 5.6	1.10	11.32	< 0.06	409.1	< 16	61.7	110.5	3.65	171.3	0.11	253.2	52.9	7.33
A 14-100	0.75	23	< 0.013	< 0.003	1.00	7.83	100.91	< 0.04	< 0.06	325.7	< 16	28.6	47.7	0.67	122.1	< 0.06	88.8	10.5	7.02
A 14-130	< 0.69	30	< 0.013	< 0.003	1.00	< 5.6	1.31	24.74	< 0.06	448.2	< 16	68.8	117.8	3.84	192.6	0.15	331.5	50.6	7.28
B 14-100	< 0.69	25	< 0.013	< 0.003	1.00	70.80	77.51	0.06	< 0.06	303.9	< 16	25.0	43.7	0.64	117.3	< 0.06	84.0	21.6	7.30
B 14-130																			