

## ONTWIKKELING VAN DE VASTLEGGINGSINDICATOR EN DE STABILITEITSINDICATOR

J.J.Dijkstra  
R.N.J. Comans

Revisies		
A		
B		
Opgesteld door:	Goedgekeurd door:	ECN-Schoon Fossiel Risicobeoordeling Milieuverontreiniging
J. J. Dijkstra	R. N. J. Comans	
Geverifieerd door:	Vrijgegeven door:	
A. T. Vermeulen	J. W. Erisman	

## Verantwoording

ECN projektnummer 7.2786 in opdracht van TAUW/Stichting Kennisontwikkeling en kennisoverdracht Bodem (SKB).

Deze studie maakt deel uit van het SKB-project "Beslissingsondersteunend systeem vastlegging van zware metalen in de verzadigde zone van de bodem". In het gelijknamige hoofdrapport (TAUW rapportnr. R003-3897036JJS-C02-D, wordt uitgegeven als SKB-rapport) worden de in deze studie ontwikkelde instrumenten geëvalueerd op onder andere gebruikersvriendelijkheid, beschikbaarheid van gegevens, juistheid van aannames en uitkomsten. Naast de technische haalbaarheid van vastlegging, waartoe deze studie een bijdrage levert, wordt in het beslissingsondersteunend systeem (BOS) uitvoerig aandacht besteed aan beleidsmatige en kosteneffectieve aspecten.

De vastleggings- en stabiliteitsindicator zijn beschikbaar gemaakt voor gebruikers door middel van een Excel-bestand (VI&SI.xls), hetgeen op CD-ROM is bijgeleverd. Een uitgebreide instructie voor het gebruik van dit bestand is gegeven in het hoofdrapport, Bijlage 1.

## Abstract

Natural and/or stimulated in-situ attenuation is possibly an alternative for the remediation of heavy metal contaminated sites. Costs of remediation may be reduced if a preliminary assessment can be obtained of the possibility of sufficient (long term) attenuation, based on the measurement of a few site-specific parameters (such as pH and  $E_H$ ). Using geochemical models, an attenuation indicator has been developed that provides the user a qualitative to semi-quantitative indication of the binding capacity of the soil/aquifer.

The graphical component of the attenuation indicator is a pH/ $E_H$  diagram in which the colours of the different zones provide an indication whether attenuation is likely (green), uncertain (orange) or unlikely (red). The boundaries of the green zones represent a specific groundwater limit value; in theory this means that within these zones, solution concentrations are reduced to an acceptable level. Among the processes that are taken into account in the modelling are complexation in solution, mineral dissolution and precipitation, sorption to dissolved organic matter and to the solid phase (cation exchange, specific sorption to Fe/Al-oxides and solid organic matter). By plotting measured values from a specific site into the attenuation indicator, a user can interpret site-specific data in a rapid and simple manner. Within each diagram, shaded zones indicate where adsorption to the solid phase is the predominant attenuation process. In that case, site-specific binding capacities can be easily calculated by the user with the help of calculations rules using contaminant-specific coefficients, which are derived by geochemical modelling based on the above mentioned processes.

Fully complementary to the attenuation indicator, a stability indicator has been developed, providing the user an indication of the long-term stability of the soil conditions with respect to changes in pH. The instrument is based on a modelled Acid Neutralizing Capacity (ANC) curve of the aquifer material, which has the same properties with respect to reactive surfaces and buffering minerals as the model-soil used for the attenuation indicator.

The geochemical calculations on which both instruments are based, are performed under several assumptions (such as the assumption of chemical equilibrium). Therefore, it should be stressed that verification of both instruments in the field and/or by means of specific laboratory experiments is necessary. Based on the results of such a verification, improvements of the attenuation- and stability indicator may be necessary for a better match with practice.

# INHOUD

LIJST VAN TABELLEN	4
LIJST VAN FIGUREN	4
SAMENVATTING	5
1. INLEIDING	6
2. DE VASTLEGGINGSINDICATOR	7
2.1 pH/redox diagram	7
2.2 Bindingscapaciteit	8
2.3 Voorbeeld: gebruik van de vastleggingsindicator bij verzinkerij Mook	10
2.3.1 De benodigde onderzoeksparameters	10
2.3.2 Schatten van de bindingscapaciteit	12
3. ACHTERGROND: ONTWIKKELING EN AANNAMES VASTLEGGINGSINDICATOR	13
3.1 Betekenis van pH/E <sub>H</sub> diagrammen	13
3.2 Berekenen van stabiliteitsdiagrammen met een geochemisch model	13
3.3 Berekening van de benodigde pH/E <sub>H</sub> diagrammen	15
3.3.1 Grondwatersamenstelling	15
3.3.2 pH/E <sub>H</sub> diagrammen van metaalbindende fasen in de ondergrond	15
3.3.3 pH/E <sub>H</sub> diagrammen van zware metalen	17
3.4 Inkleuren van het pH/E <sub>H</sub> diagram	19
3.5 Adsorptie aan reactieve oppervlakken: hoe groot moet het “groene” veld zijn?	20
3.6 Combineren van pH/E <sub>H</sub> diagram en adsorptie	22
3.7 Rekenregels om bindingscapaciteit te berekenen	23
3.8 Betekenis en consequenties van de evenwichtsaanname voor het gebruik in de praktijk	24
4. STABILITEITSINDICATOR	26
4.1 Inleiding	26
4.2 Zuur/base buffercapaciteit aquifermateriaal	26
4.3 Achtergrond bij de berekening van de ANC curve	28
4.4 Validatie van de berekende ANC curve	28
4.5 Gebruik van de stabiliteitsindicator	28
4.5.1 Voorbeelden van het gebruik	29
4.5.2 Veranderingen van de redoxpotentiaal	31
5. REFERENTIES	32
BIJLAGE A GRONDWATERKWALITEITEN	34
BIJLAGE B KEUZE ACHTERGRONDCONCENTRATIES	35
BIJLAGE C SAMENSTELLINGSGEGEVENS LOKATIES	36
BIJLAGE D VASTLEGGINGSINDICATOREN	37
D.1 Zink	38
D.2 Koper	39
D.3 Arseen	40
D.4 Chroom	41
D.5 Nikkel	42
D.6 Cadmium	43
BIJLAGE E PH- EN STOF AFHANKELIJKE COEFFICIENTEN	44
E.1 Metaalkationen	45
E.2 Redoxgevoelige elementen en oxyanionen	46

## LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1	<i>pH- en stofafhankelijke coëfficiënten</i>	9
Tabel 2	<i>Samenstelling van een “arme” aquifer, gebruikt bij sorptieberekeningen</i>	20

## LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1	<i>Vastleggingsindicator voor Zn</i>	8
Figuur 2	<i>Vastleggingsindicator voor de situatie Mook</i>	11
Figuur 3	<i>Stabiliteitsdiagram van ijzer</i>	16
Figuur 4	<i>Overzicht van de stabiliteitsvelden van belangrijke metaalbindende</i>	17
Figuur 5	<i>pH/E<sub>H</sub> diagram van Zn bij “gemiddelde” grondwatersamenstelling</i>	18
Figuur 6	<i>pH/E<sub>H</sub> diagram van Zn bij variabele grondwatersamenstelling</i>	19
Figuur 7	<i>Adsorptie van Zn aan aquifermateriaal</i>	22
Figuur 8	<i>Zuur- en/of redoxbuffercapaciteit in pH/E<sub>H</sub> diagram</i>	27
Figuur 9	<i>Berekende zuur- en basebuffercapaciteit</i>	27
Figuur 10	<i>Gemeten ANC curves voor diverse bodems</i>	29
Figuur 11	<i>Voorbeeld van het gebruik van de stabiliteitsindicator</i>	30
Figuur 12	<i>Effect van de pH verandering van pH 8 naar pH 6.1 uit het voorbeeld</i>	31

## SAMENVATTING

Natuurlijke en/of gestimuleerde in-situ vastlegging is mogelijk een alternatief voor de sanering van met zware metalen verontreinigde lokaties. De kosten van onderzoek en sanering kunnen wellicht worden beperkt wanneer op basis van enkele lokatiespecifieke parameters (pH en  $E_H$ ) een indruk kan worden verkregen van de mogelijkheid tot voldoende vastlegging. Met behulp van geochemische modellen is de vastleggingsindicator ontwikkeld, hetgeen de gebruiker een kwalitatieve/semi-kwantitatieve indruk geeft van de bindingscapaciteit van de aquifer.

De grafische component van de vastleggingsindicator bestaat uit een pH/ $E_H$  diagram waarin door middel van kleurzones is aangegeven of vastlegging mogelijk (groen), onzeker (oranje) of onwaarschijnlijk (rood) is. De begrenzing van de groene zones vertegenwoordigt de zogenaamde tussenwaarde (t-waarde) voor grondwater; in theorie zijn binnen deze zones de concentraties in oplossing lager dan deze waarde. Processen die zijn meegenomen in de modellering omvatten complexatie in oplossing, oplossen/precipitatie van mineralen, adsorptie aan opgeloste organische stof (DOC) en aan de vaste fase (kationuitwisseling, specifieke adsorptie aan Fe/Al(hydr)oxiden en particuliere organische stof). Door lokatiespecifieke meetwaarden van pH en  $E_H$  in de vastleggingsindicator te plotten, kan een gebruiker meetgegevens op een snelle en eenvoudige wijze interpreteren. Binnen elk diagram zijn gearceerde zones aangegeven waarbinnen adsorptie aan de vaste fase het dominante vastleggingsproces is. In dat geval kan de bindingscapaciteit van de aquifer worden berekend met behulp van daartoe opgestelde rekenregels. Daarbij wordt gebruik gemaakt van verontreinigings-specifieke coëfficiënten, welke zijn afgeleid met behulp van geochemische modellering waarin de bovengenoemde processen zijn verdisconteerd.

Complementair aan de vastleggingsindicator is de stabiliteitsindicator ontwikkeld, die een indruk geeft van de stabiliteit van de bodemcondities op de lange termijn. Dit instrument is gebaseerd op het (gemodelleerde) zuurbufferingsgedrag van aquifer materiaal dat dezelfde eigenschappen heeft met betrekking tot bufferende mineralen en reactieve oppervlakken als de modelbodem die gebruikt is voor de vastleggingsindicator.

De geochemische berekeningen die ten grondslag liggen aan de ontwikkeling van beide instrumenten zijn uitgevoerd onder een aantal aannames (bijvoorbeeld de aanname van chemisch evenwicht). Nadrukkelijk dient daarom te worden gesteld dat toetsing van de instrumenten aan veldgegevens en/of specifieke laboratoriumproeven nodig is. Op basis daarvan dienen de indicatoren wellicht verder te worden aangepast om deze beter te laten aansluiten bij de praktijk.

## 1. INLEIDING

Natuurlijke en/of gestimuleerde in-situ vastlegging is mogelijk een alternatief voor de sanering van met zware metalen verontreinigde lokaties. De kosten van onderzoek en sanering kunnen wellicht worden beperkt wanneer op basis van enkele lokatiespecifieke parameters (pH en  $E_H$ ) een indruk kan worden verkregen van de mogelijkheid tot voldoende vastlegging. Voor het beoordelen van de mogelijkheid tot natuurlijke en/of gestimuleerde vastlegging van een aantal zware metalen (Ni, Cu, Zn, Cd, As en Cr) in de bodem is de vastleggingsindicator ontwikkeld. Deze bestaat uit twee onderdelen, te weten:

- 1) Een pH/redox diagram waarin in een oogopslag zichtbaar is of in specifieke situaties vastlegging waarschijnlijk, onzeker of onwaarschijnlijk is.
- 2) Een aantal rekenregels waarmee de metaalbindingscapaciteit van de bodem kan worden ingeschat in het gebied waar adsorptie het belangrijkste vastleggingsproces is.

Complementair aan de vastleggingsindicator is de stabiliteitsindicator ontwikkeld, die de gebruiker een indruk geeft over de lange-termijn stabiliteit van de bodemcondities.

In de volgende twee hoofdstukken wordt de ontwikkeling en het gebruik van de vastleggingsindicator toegelicht. In paragraaf 2.3 wordt, aan de hand van een voorbeeld, getoond hoe met deze vastleggingsindicator gewerkt kan worden. Het betreft hier een verontreiniging met zink nabij Mook. Een nadere toelichting op de berekeningen en aannames die ten grondslag liggen aan het berekenen van de vastleggingsindicator is gegeven in hoofdstuk 3. Hoofdstuk 4 bevat de toelichting op de ontwikkeling van de stabiliteitsindicator.

## 2. DE VASTLEGGINGSINDICATOR

### 2.1 pH/redox diagram

In het pH/redox diagram zijn zones weergegeven waarin vastlegging kan plaatsvinden door adsorptie aan de vaste stof of door precipitatie van slecht oplosbare zware metaalverbindingen. De zones hebben de kleuren groen (vastlegging is kansrijk), oranje (vastlegging is onzeker) of rood (vastlegging is onwaarschijnlijk). Door de meetwaarden van pH en redoxpotentiaal in het diagram te plaatsen, kan de gebruiker op eenvoudige wijze de site-gegevens interpreteren. Het diagram is bedoeld om de gebruiker een “eerste indruk” te geven over de vastleggingsmogelijkheden. Een voorbeeld van een dergelijk diagram (voor Zn) is gegeven in Figuur 1.

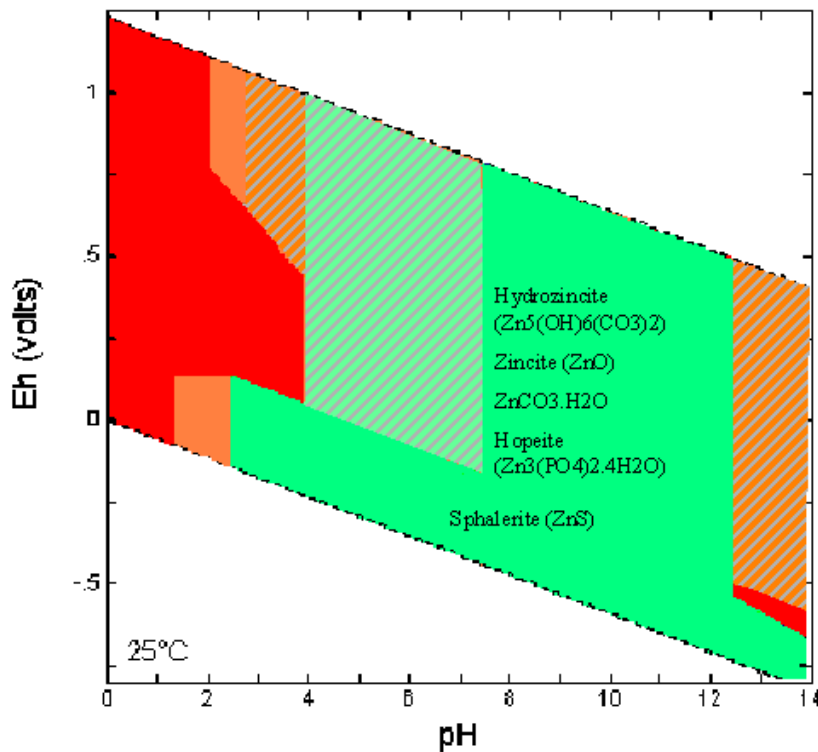
Het diagram is zo geconstrueerd, dat de groene zones in Figuur 1 de begrenzing vormen van de t-waarde (“tussenwaarde”, (interventiewaarde + streefwaarde) / 2) van Zn in oplossing (in dit geval voor ondiep grondwater). In de groene zones is vastlegging waarschijnlijk, bijvoorbeeld door precipitatie van slecht oplosbare verbindingen zoals zinksulfide (ZnS) of door adsorptie aan kleideeltjes. In het oranje gebied kan in theorie vastlegging plaatsvinden, maar het is onzeker of dit werkelijk optreedt, bijvoorbeeld omdat onder bepaalde omstandigheden het mineraal waar Zn in is vastgelegd, weer kan oplossen. De arcering in van een aantal gebieden geeft aan waar adsorptie aan reactieve deeltjes een belangrijker vastleggingsproces is dan het neerslaan van mineralen. Ook in deze gebieden geldt dat de groen gearceerde gebieden de begrenzing vormen van de t-waarde in oplossing, zij het onder een aantal aannames (hoge concentratie verontreiniging in combinatie met een lage bindingscapaciteit). In de rode gebieden is vastlegging door wat voor proces dan ook, onwaarschijnlijk.

Voor gebruik van het diagram zijn meetdata noodzakelijk van de pH en de redoxpotentiaal. Meetpunten kunnen in het diagram geplot worden om te kijken of er in een bepaalde situatie voldoende kans is op vastlegging. De achtergrond van het construeren van een dergelijk pH/E<sub>H</sub> diagram wordt nader toegelicht in hoofdstuk 3. Daar zullen de aannames worden toegelicht die bij het berekenen zijn gedaan, zoals de gebruikte concentraties van (al dan niet complexerende) hoofdelementen, en de wijze waarop invulling is gegeven aan de zones waar adsorptie het belangrijkste vastleggingsproces is. De belangrijkste uitgangspunten zijn:

- 1) Er wordt uitgegaan van chemisch evenwicht;
- 2) Wat de mogelijkheid tot precipitatie van zware metalen betreft, wordt waar mogelijk met een concentratierange van de belangrijkste liganden gerekend;
- 3) Voor adsorptie wordt uitgegaan van een relatief arme bodemsamenstelling (de meeste verontreinigingen bevinden zich in zandige aquifers);
- 4) Bij adsorptie wordt rekening gehouden met competitie door macro-componenten en effecten van DOC. Competitie door andere verontreinigingen is niet verdisconteerd (meestal is op een locatie één metaal dominant).

Het is duidelijk dat de gehanteerde aannames niet voor iedere locatie volledig juist zullen zijn. Een eerste controle is mogelijk door de bodem- en grondwatersamenstelling van de locatie te vergelijken met de uitgangswaarden voor de berekeningen. In plaats van de gebruikte t-waarde kunnen natuurlijk ook diagrammen worden gemaakt voor andere toetsingswaarden of concentraties van complexerende species in het grondwater (bv chloride, sulfaat).

## Zn



Figuur 1 *Vastleggingsindicator voor Zn. Groen = vastlegging is waarschijnlijk; oranje = vastlegging is onzeker; rood: vastlegging is onwaarschijnlijk. De gearceerde vlakken geven de gebieden aan waar adsorptie het belangrijkste vastleggingsproces is. In de gebieden zonder arcering is vastlegging in de vorm van mineralen het belangrijkste vastleggingsproces. In deze vlakken staat globaal aangegeven welke mineralen in dat geval belangrijk zijn.*

## 2.2 Bindingscapaciteit

Bij neerslagvorming is de concentratie van de verontreiniging in oplossing onafhankelijk van de hoeveelheid neerslag die al gevormd is, zolang er maar voldoende ligand (bijvoorbeeld  $SO_4$ ) in het grondwater wordt aangevoerd om de neerslag te kunnen vormen. De capaciteit van de aquifer om een verontreiniging op deze manier vast te leggen, is daardoor (vrijwel) onbeperkt. Echter, wanneer vastlegging voornamelijk plaatsvindt door adsorptie (zoals in de gearceerde gebieden in Figuur 1), is de concentratie van een element in oplossing afhankelijk van de hoeveelheid van het betreffende element dat al geadsorbeerd is (de zgn. adsorptie-isotherm). In dat geval is de capaciteit van de aquifer om verontreiniging te binden dus duidelijk beperkt. De bindingscapaciteit geeft aan hoeveel aquifermateriaal (kg, ton, of  $m^3$ ) er nodig is om een bepaalde opgeloste verontreinigingsvracht vast te kunnen leggen door adsorptie, tot een niveau waarbij de t-waarde voor grondwater niet wordt overschreden. Het berekenen van de bindingscapaciteit in de gebieden waar adsorptie het belangrijkste vastleggingsproces is (arcering), is daarom complementair aan het diagram. Om te kunnen zien waar deze berekening nodig is, zijn die gebieden in Figuur 1 door arcering aangegeven.

De bindingscapaciteit, waarbij de t-waarde in oplossing niet wordt overschreden, kan worden berekend met behulp van een aantal eenvoudige formules. Hiervoor zijn een aantal stof- en pH afhankelijke constanten nodig. Deze zijn berekend met meer complexe geochemische speciatieprogramma's waarin de specifieke interacties tussen zware metalen en reactieve



oppervlakken kunnen worden meegenomen. Het berekenen van de bindingscapaciteit gebeurt in drie stappen:

*Stap 1: Bindingscapaciteit in mg metaal / kg aquifermateriaal.*

Op basis van een gemeten pH op een lokatie wordt de bindingscapaciteit in mg metaal / kg aquifermateriaal berekend volgens:

$$BC = (\% \text{ lutum} * a) + (\% \text{ Fe/Al-oxide} * b) + (\% \text{ organische stof} * c) \quad (1)$$

Waarbij BC = bindingscapaciteit in mg metaal/kg aquifermateriaal; a, b en c zijn coëfficiënten die stofafhankelijk zijn en bovendien afhangen van de pH. Deze coëfficiënten zijn, als voorbeeld, samengevat voor Zn in Tabel 1 (uitgebreide tabellen voor alle elementen zijn gegeven in Bijlage E). In feite zijn deze getallen de geadsorbeerde hoeveelheden per reactief oppervlak (bv aan lutum) wanneer het gehalte van dat oppervlak 1% is.

Tabel 1 *pH- en stofafhankelijke coëfficiënten om de vastlegging (mg metaal/kg aquifermateriaal) te berekenen. De getoonde coëfficiënten zijn voor zink. Deze en andere coëfficiënten voor andere elementen zijn terug te vinden in Bijlage E.*

pH	a	b	c
	“lutum”	“Fe/Al”	“organische stof”
4	0.21	0.00	2.73
5	0.32	0.04	12.66
6	0.29	1.45	24.52
7	0.22	16.42	30.67
8	0.06	77.71	27.88
9	0.00	19.66	21.57
10	0.00	4.04	19.89

*Stap 2: correctiefactor “d” voor DOC*

Wanneer men de bindingscapaciteit in stap 1 heeft berekend, kan in principe de benodigde hoeveelheid aquifermateriaal worden geschat als de verontreinigingsvracht en de bulkdichtheid van het aquifermateriaal bekend zijn. Echter, de concentratie van een metaal in oplossing wordt in veel omstandigheden sterk verhoogd door de complexatie met opgeloste organische stof, DOC. Een manier om de hoeveelheid aquifermateriaal die nodig is om een verontreinigingsvracht vast te leggen in te schatten, is het toepassen van een correctie die afhangt van de DOC- concentratie in oplossing (mg DOC/L). Deze correctieterm, “d”, wordt als volgt berekend:

$$d = \{t_w + ([DOC] * c * 0.4)\} / t_w \quad (2)$$

Hierin is d een dimensieloze grootheid,  $t_w$  is de t-waarde voor een metaal in grondwater, [DOC] is de concentratie van DOC in mg/L en c is de pH- en stofafhankelijke coëfficiënt c uit Tabel 1. De term  $\{[DOC] * c * 0.4\}$  is de concentratie van het metaal in oplossing dat gecomplexeerd is met DOC. De term is dimensieloos omdat in het getal 0.4 een aantal omrekeningen en grootheden zijn samengevat. De achtergronden bij deze correctieterm worden nader toegelicht in paragraaf 3.7.

*Stap 3: benodigde hoeveelheid aquifermateriaal*

De benodigde hoeveelheid aquifermateriaal wordt berekend met de gegevens uit stap 1 en 2 en is gegeven door:

$$\text{Volume aquifermateriaal} = (V_{\text{vracht}} * d * 10^6) / (BC * \rho_d) \quad (3)$$

Hierin is “vracht” de geschatte ‘beschikbare’ verontreinigingsvracht in kg metaal,  $d$  correctiefactor voor DOC,  $BC$  de bindingscapaciteit en  $\rho_d$  de droge bulkdichtheid van het aquifermateriaal (bv 1600 kg/m<sup>3</sup>). Het benodigde volume aquifermateriaal heeft de dimensie m<sup>3</sup>.

Het “gloeiverlies” van een monster is representatief voor het organische stofgehalte dat in de berekening wordt gebruikt. Uit diverse evaluaties is gebleken dat het reactieve deel van de organische stof in bodems een fractie ter grootte van ongeveer 50% uitmaakt van het totaal organische stofgehalte bepaald door gloeiverlies (Comans et al, 2000; Schipper et al., 2001a). Deze correctie is bij het bepalen van de coëfficiënten reeds doorgevoerd. Er moet worden opgemerkt dat % Fe/Al oxide een parameter is die in feite in het laboratorium met selectieve chemische extractie bepaald dient te worden. De Fe- en Al- totaal meting is in principe niet representatief voor het (hydr)oxidegehalte. Als vuistregel kan men aanhouden dat 100 mg geëxtraheerd Fe/kg droge stof overeenkomt met een oxidegehalte van ca. 0.016%; 100 mg geëxtraheerd Al/kg droge stof omt overeen met een oxidegehalte van ca 0.033%<sup>1</sup>.

## 2.3 Voorbeeld: gebruik van de vastleggingsindicator bij verzinkerij Mook

### 2.3.1 De benodigde onderzoeksparameters

Voor gebruik van de vastleggingsindicator zijn een aantal gegevens nodig van zowel de vaste fase als de oplossing. Er dienen vooral betrouwbare meetdata te zijn van pH en redoxpotentiaal<sup>2</sup>. De laatste kan in-situ worden gemeten, hoewel dit niet eenvoudig is (Lindbergh en Runnels, 1986, Christensen et al, 2000). De  $E_H$  kan ook worden afgeleid uit metingen van zuurstof, NO<sub>3</sub>, Mn, Fe(2)/Fe(3) en S(-2)/S(6). Ook kan het al dan niet voorkomen van Fe-oxiden en in het bijzonder Mn-oxiden en sulfiden in de aquifer een aanwijzing zijn voor een bepaald redoxgebied. Om een zo betrouwbaar mogelijk beeld te krijgen van de redoxpotentiaal is het verstandig om naast een directe in-situ meting ook monsters te analyseren op de genoemde parameters.

Voor het berekenen van de bindingscapaciteit zijn verder nodig metingen van het Fe- en Al (hydr)oxidegehalte, het organische stofgehalte (gloeiverliesbepaling) en het lutumgehalte van de aquifer. Verder is er een schatting nodig van de verontreinigingsvracht. Wanneer men alleen over informatie over de opgeloste vracht beschikt, kan men geen rekening houden met de hoeveelheid Zn die reversibel aan de vaste fase is gebonden en weer kan vrijkomen. Aangezien deze “beschikbare” Zn concentratie meestal niet precies bekend is, beperken we ons tot de totale geloosde vracht en proberen te voorspellen hoeveel m<sup>3</sup> bodemvolume nodig is om deze gehele vracht vast te leggen.

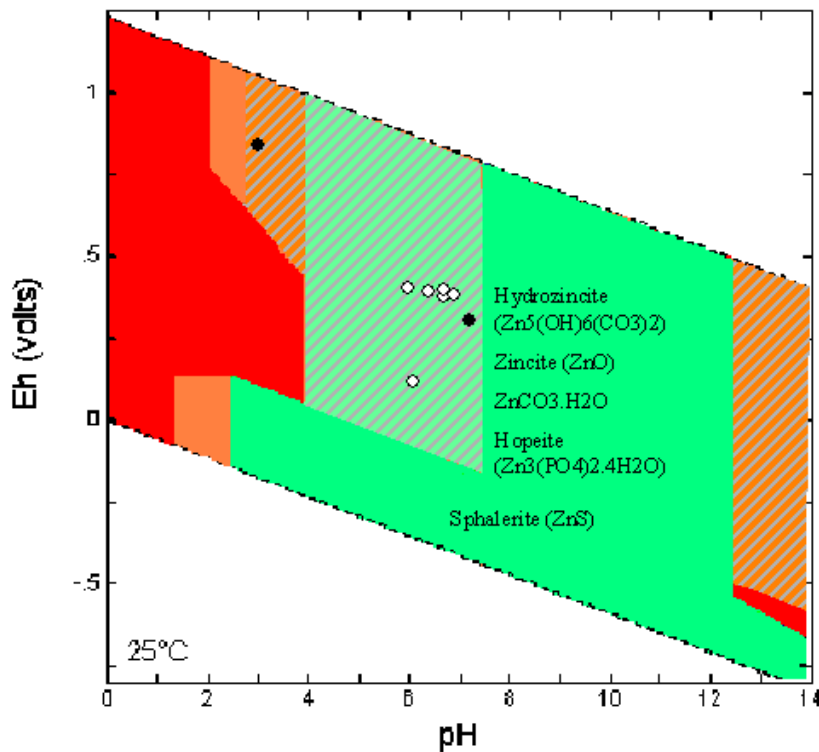
Van de lokatie Mook waren oorspronkelijk van 2 peilbuizen in de bronzone tamelijk uitgebreide gegevens beschikbaar (factsheet lokatie Mook, TAUW). In deze peilbuizen is geen redoxpotentiaal gemeten, zodat die in dit geval moet worden afgeleid uit gemeten redoxkoppels. De meetpunten bevinden zich op een diepte van 22-23 m –mv (pH 3) en 37.5-38.5 m –mv (pH 7.2). Figuur 2 geeft het resultaat wanneer de redoxpotentiaal, berekend uit het Fe(2)/Fe(3) koppel<sup>3</sup>, wordt geplot in de vastleggingsindicator. Recentelijk zijn in de pluimzone aanvullende metingen uitgevoerd, waaronder de redoxpotentiaal in-situ. Deze waarnemingen zijn eveneens in Figuur 2 geplot.

<sup>1</sup> MW FeOOH = 89 g/mol (Dzombak en Morel, 1990). Aanname 1 mol Al = 1 mol Fe = 89 g “oxide”/ kg droge stof. Voor toelichting en verantwoording van deze benadering zie paragraaf “adsorptie aan reactieve oppervlakken”.

<sup>2</sup> Redoxpotentiaal,  $E_H$ . Gemeten potentiaalverschillen (“ $E_{meting}$ ”) dienen altijd te worden gecorrigeerd met de potentiaal van de referentie-electrode om  $E_H$  te berekenen (zie Stumm en Morgan (1997), Tabel 7.7).

<sup>3</sup> Afgeleid uit meting van Fe-totaal en Fe(2).

## Zn



Figuur 2 Vastleggingsindicator waarin de meetpunten voor de situatie Mook zijn geplot. De twee datapunten aangegeven met dichte cirkeltjes zijn de op basis van  $Fe(2)/Fe(3)$  berekende waarden in de bronzone. De open diamantjes zijn de gemeten redoxwaarden in het pluimgebied.

Voor het gebruik van de vastleggingsindicator is het heel belangrijk om over een goede meting (of schatting) van de redoxpotentiaal te beschikken. De in-situ metingen van de redoxpotentiaal liggen – op een uitbijter na – dicht bij elkaar in de buurt (in het mild reducerende gebied). Dit is evenzo het geval voor de afgeleide redoxpotentialen uit het brongebied (al is daar wel een zeer lage pH waarde gevonden). Een al dan niet schijnbare discrepantie tussen directe metingen van de redoxpotentiaal en berekende redoxpotentialen uit redoxkoppels komt echter veel voor, zoals ondermeer blijkt uit het artikel van Lindbergh en Runnells (1984) en het review-artikel van Christensen et al. (2000). Niet-evenwichtprocessen, electrodekinetiek en wijze van monster conservering kunnen daarvan een belangrijke oorzaak zijn. Het afleiden van de redoxpotentiaal uit indirecte parameters, zoals  $Fe\text{-totaal}/Fe(2)$ ,  $S\text{-totaal}/S(-2)$  kan bovendien onnauwkeurig zijn door het (analytisch moeilijk te onderscheiden) verschil tussen DOC-gecomplexeerd  $Fe$ /vrij  $Fe$  en het verschil tussen {totaal- $S - SO_4$ } en sulfide. Bovendien hoeft de eventuele aanwezigheid van lage concentraties vast sulfide in de bodemmatrix, als gevolg van lokale heterogeniteit en traag oplossen van sulfides, niet te betekenen dat het oplossen van sulfides op macro-schaal een bepalende redoxreactie is (J. Stekete, mond. med.).

De metingen uit het bron- en pluimgebied zijn geplot in Figuur 2. Het meest ondiepe meetpunt uit het brongebied (-22 m), vertoont een zeer lage pH waarde van 3, hetgeen zeer waarschijnlijk gerelateerd is aan de aard van de bron (o.a.  $HCl$  uit beits- en spoelbaden; factsheet lokatie Mook, TAUW). Het diepste meetpunt uit het brongebied heeft een bij benadering neutrale pH en een redoxpotentiaal in het mild reducerende gebied. Dit punt ligt in dezelfde range van pH en  $E_H$  als de directe metingen in het pluimgebied. Als we voor die situatie een uitspraak willen doen over de (potentiële) vastlegging van  $Zn$ , kunnen we kiezen voor een meetpunt dat binnen voornoemde range van pH en redoxpotentiaal ligt, bijvoorbeeld het punt bij pH 7.2 met een  $E_H$

van 0.304 V<sup>4</sup>. Dit meetpunt ligt in een groene zone, hetgeen aangeeft dat er in principe vastlegging kan plaatsvinden. De arcering in het betreffende gebied geeft aan dat adsorptie het belangrijkste vastleggingsproces is. Omdat adsorptie het belangrijkste proces is, dienen we de rekenregels te gebruiken om te bepalen hoe groot de bindingscapaciteit van de aquifer is (oftewel, het volume aquifermateriaal benodigd om de vracht vast te kunnen leggen).

### 2.3.2 Schatten van de bindingscapaciteit

De geschatte geloosde vracht van Zn bij Mook is ca. 67.700 kg. (Factsheet Mook, TAUW). Met formule (1) t/m (3) willen we weten hoeveel m<sup>3</sup> aquifermateriaal nodig is om deze 67.700 kg Zn vast te leggen totdat de t-waarde in grondwater niet meer wordt overschreden. Uit boringen blijkt dat de aquifer tussen ca. 40 en 60 meter diepte weinig organische stof bevat (<0.1 – 0.6 %), en een Fe-totaalgehalte (geen oxidegehalte) tussen 0.28 en 1.4 %. We nemen een gemiddeld organische stofgehalte aan van 0.3%. Hoewel Al-oxide niet is gemeten, nemen we aan dat “Fe+Al-oxide” samen 0.8 % bedraagt (Fe-totaal = gemiddeld 0.8 %, als dit allemaal in de vorm van oxides is, zou dat ongeveer tweemaal zoveel zijn, 1.6%). Met de keuze van 0.8 % compenseren we dus voor het feit dat slechts een deel van Fe-totaal ascorbinezuur-extraheerbaar is, maar dat Al waarschijnlijk niet verwaarloosbaar is ten opzichte van het Fe-oxidegehalte. Verder nemen we een lutumgehalte van 1% aan (is niet gemeten). De pH is plaatselijk tussen 7.2 en 7.7, hetgeen we voor de eenvoud afronden op pH 7. Als laatste nemen we een DOC gehalte in het grondwater aan van 10 mg/L<sup>5</sup>.

Volgens vergelijking (1), waarbij de bovengenoemde gehalten zijn gebruikt en de coëfficiënten uit Tabel 1 bij pH 7, is de bindingscapaciteit van het aquifermateriaal 22.55 mg Zn/kg aquifermateriaal. De DOC correctiefactor volgens vergelijking (2) bij 10 mg/L DOC bedraagt 1.28 (de t-waarde voor Zn is 432 µg/L). De hoeveelheid benodigd aquifermateriaal om de verontreiniging vast te leggen dient met deze correctiefactor te worden verrekend volgens vergelijking (3), waar na invullen van de vracht van 67700 kg opgelost Zn,  $d = 1.28$ ,  $BC = 22.55$  en een droge bulkdichtheid  $\rho_d$  van 1600 kg/m<sup>3</sup> een bodemvolume uit komt van ca. 2.400.000 m<sup>3</sup> (bij aanname van pH 8 wordt dit 754.000 m<sup>3</sup>).

Een vergelijking met de meetgegevens leert dat de gemeten concentraties in het pluimgebied 120 – 150 µg/L bedragen (hetgeen onder de t-waarde ligt) en dat de verontreiniging zich in het bron- en pluimgebied samen heeft verspreid over ca. 3.000.000 m<sup>3</sup>. De pluim blijkt de laatste tijd nog maar weinig te groeien (J. Steketee, mond. meded.). Hoewel het grootste deel van de verontreiniging zich nog in het brongebied bevindt, ligt de uitkomst van de berekening in de goede orde grootte en biedt daarom een positief perspectief. De berekeningen uit bovenstaande paragraaf zijn op dit moment alleen nog gebaseerd op theorie. Het is daarom goed om er op te wijzen dat deze berekening voor meerdere situaties gevalideerd dient te worden, zowel door laboratoriumproeven als praktijkonderzoek.

---

<sup>4</sup> Het risico en effect van verzuring door de bron kan vervolgens worden ingeschat met de stabiliteitsindicator.

<sup>5</sup> DOC is in een later stadium wel gemeten en bleek gemiddeld 2 mg/L in de pluim te zijn, met een maximum van 7,7 mg/L.

### 3. ACHTERGROND: ONTWIKKELING EN AANNAMES VASTLEGGINGSINDICATOR

#### 3.1 Betekenis van pH/E<sub>H</sub> diagrammen

De speciatie van vrijwel alle hoofd- en spore-elementen in de natuur wordt beïnvloed door redoxprocessen en de pH. Om overzicht te krijgen in een dergelijk gecompliceerd systeem worden daarom vaak pH/E<sub>H</sub> stabiliteitsdiagrammen toegepast. Hierin wordt voor een element weergegeven wat de dominante verschijningsvormen ('species') zijn onder bepaalde redox- en pH condities. Het voordeel van een dergelijke presentatie is dat er inzicht ontstaat in gecompliceerde systemen, zonder eerst geochemische berekeningen te hoeven uitvoeren.

Stabiliteitsdiagrammen kunnen gemaakt worden voor gassen, species in oplossing, mineralen of een combinatie hiervan. In natuurlijke systemen waar vastlegging van metalen van belang is, is een diagram waarin oplossing en vaste mineralen samen voorkomen, de meest geschikte. Voor dergelijke systemen zijn er compilaties van kant- en klare diagrammen beschikbaar, zoals onder anderen Pourbaix (1966), Garrels en Christ (1965) en Brookins (1988). Pourbaix (1966) en Garrels en Christ (1965) geven voor een groot aantal elementen een zeer gedetailleerde analyse. Brookins (1988) geeft relatief overzichtelijke diagrammen bedoeld om natuurlijke systemen te interpreteren.

Enkele nadelen van het gebruik van de reeds gepubliceerde stabiliteitsdiagrammen, in het bijzonder voor dit onderzoek, zijn:

- De lijnen in de diagrammen zijn de oplossingen van evenwichtsvergelijkingen, die gevonden zijn door één bepaalde waarde voor de activiteit van het te beschouwen element in te vullen. Voor een andere waarde waarin men is geïnteresseerd, bijvoorbeeld een streefwaarde of t-waarde grondwater, dient (een deel van) het diagram dus opnieuw te worden geconstrueerd.
- Er is meestal rekening gehouden met slechts een beperkt aantal liganden (bijvoorbeeld carbonaat). Bovendien worden vaak vereenvoudigingen toegepast in de speciatie van liganden.
- De activiteiten van de liganden liggen reeds vast, bovendien in sommige gevallen niet op reële, in de natuur het meest voorkomende waarden (Appelo en Postma, 1996).
- Het diagram is berekend met thermodynamische gegevens waar de gebruiker vooraf niet voor heeft kunnen kiezen.

Voor de vastleggingsindicator is het gewenst om de concentraties waarmee de diagrammen worden berekend te kunnen kiezen. In dat geval kan in plaats van een arbitraire waarde bijvoorbeeld van een bepaalde verontreiniging een streefwaarde of t-waarde voor ondiep of diep grondwater worden gekozen. Tevens kan het van belang zijn om realistische schattingen te doen over de (te verwachten) concentraties van belangrijke liganden. Bijvoorbeeld, zwavel is onder gereduceerde condities van belang voor vastlegging in de vorm van sulfiden, en wellicht kunnen meet- of andere gegevens van zwavel (of sulfaat) een handreiking bieden voor de te kiezen concentratie.

#### 3.2 Berekenen van stabiliteitsdiagrammen met een geochemisch model

Stumm en Morgan (1981) en Brookins (1988) geven goede handleidingen over hoe een stabiliteitsdiagram kan worden geconstrueerd. Het met de hand uitrekenen en tekenen daarvan is echter een zeer tijdrovende bezigheid en bovendien gevoelig voor fouten. Het is met diverse

geochemische speciatieprogramma's mogelijk om de benodigde informatie voor zo'n diagram te berekenen. Dit dient echter bij de meeste pakketten 'per punt' te geschieden. Door een matrix van punten te definiëren met een bepaalde pH en  $E_H$  ontstaat daarbij in principe een pH/ $E_H$  diagram. De 'output' van een dergelijke berekening geeft aan bij welke omstandigheden bijvoorbeeld een mineraal stabiel is, of wat de concentratie van een element in oplossing is. De gebruiker kan deze informatie vervolgens omzetten in een pH/ $E_H$  diagram waarin contourlijnen worden getekend voor bepaalde mineralen, concentraties etcetera. De vraag is met welke nauwkeurigheid een pH/ $E_H$  diagram in dat geval moet worden geconstrueerd; de minimaal vereiste nauwkeurigheid wordt bepaald door de nauwkeurigheid van de 'input' meting van een pH/ $E_H$ . Een aantal pakketten hebben we op hun geschiktheid gescreend, welke hieronder worden toegelicht.

#### *MINTEQa2 (versie 4)*

MINTEQa2 (Allison et al., 1991) heeft de mogelijkheid om van een door de gebruiker bepaald systeem de speciatie te berekenen voor verschillende waarden van pH en  $E_H$ . In MINTEQa2 kan in een inputfile worden aangegeven dat de pH of  $E_H$  systematisch wordt gevarieerd. Hierdoor is het in principe mogelijk een 'matrix' te maken van een systeem met pH en  $E_H$  als variabelen, hetgeen vervolgens in een stabiliteitsdiagram kan worden vertaald. Niet alle output van MINTEQa2 is op een eenvoudige wijze importeerbaar in spreadsheetprogramma's. MINTEQa2 laat het variëren van 1 component tegelijk toe per rekenprobleem, hetgeen de verwerking van de informatie bemoeilijkt. Bij een nauwkeurigheid van 0.1 pH eenheid en 50 mV ontstaat een matrix van ongeveer 2800 punten (pH 3-10,  $E_H$  -0.8 – 1.25 V); gebleken is dat het hanteren, interpreteren en grafisch presenteren van dergelijke informatie een tijdrovende bezigheid is.

#### *Ecosat (versie 4.7)*

Ecosat (Keizer en van Riemsdijk, 1998) heeft de mogelijkheid om van een door de gebruiker bepaald systeem de speciatie te berekenen voor verschillende waarden van pH en  $E_H$ . De zgn. 'multiple run' optie biedt de mogelijkheid om berekeningen te maken waarbij twee of meer variabelen worden gevarieerd. De redoxchemie in de database van Ecosat 4.7 (gebaseerd op Lindsay, 1979) is echter niet zo uitgebreid als bijvoorbeeld de MINTEQa2, WATEQ4F of LLNL databases (bijvoorbeeld metaalsulfidespecies in oplossing) en behoeft daartoe aanpassing. Genoemde databases van MINTEQa2 zijn niet in de Ecosat-format beschikbaar en kunnen daarom niet direct aan Ecosat worden gekoppeld. Ook hier speelt het praktische probleem van hanteren, interpreteren en in grafische vorm presenteren van grote hoeveelheden informatie.

#### *PHREEQC-2 for Windows (versie 1.5.05; V. Post)*

De MINTEQa2 en WATEQ4F databases zijn wel beschikbaar in de format van PHREEQC-2 (Parkhurst en Appelo, 1999). Echter met PHREEQC loopt men tegen hetzelfde praktische probleem aan van het verwerken van de informatie. Een 'multiple-run' optie zoals Ecosat deze heeft, is bovendien niet in dezelfde vorm beschikbaar in PHREEQC-2.

#### *Geochemist's Work Bench (versie 3.2)*

De Geochemist's Workbench ("GWB"; Bethke, 1998) bestaat uit een vijftal programma's die ieder een bepaalde taak kunnen uitvoeren, zoals het berekenen en plotten van stabiliteitsdiagrammen, balanceren van reacties, temperatuur-afhankelijke berekeningen, allerlei geochemische berekeningen en een grafische module. De programma's zijn onderling aan elkaar gekoppeld. De database die bij het programma is geleverd is zeer uitgebreid en samengesteld door Lawrence Livermore National Laboratories (LNLL) (Delany en Lundeen, 1990). Het deelprogramma Act2, dat pH/ $E_H$  diagrammen berekent en plot, is bij uitstek geschikt voor het doel van het ontwikkelen van de vastleggingsindicator. Het deelprogramma React heeft in principe dezelfde functionaliteit en mogelijkheden als andere speciatieprogramma's. Het verschil is echter de koppeling met de andere deelprogramma's zodat de resultaten van een geochemische berekening bijvoorbeeld direct kunnen worden geplott in een met Act2 berekend

stabiliteitsdiagram. In GWB is echter geen rekenmodule beschikbaar voor de binding van elementen aan opgeloste/organische stof. Echter, door de hoge mate van geschiktheid van GWB voor het construeren van stabiliteitsdiagrammen, is gekozen om dit pakket te gebruiken voor dit onderzoek.

### 3.3 Berekening van de benodigde pH/E<sub>H</sub> diagrammen

#### 3.3.1 Grondwatersamenstelling

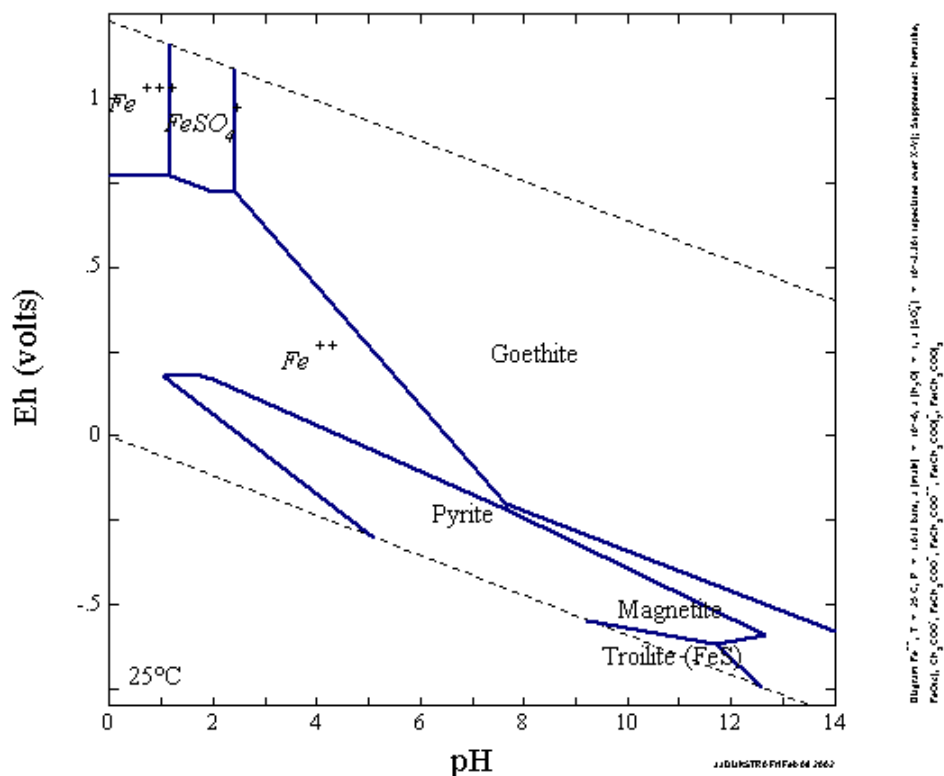
Bij het berekenen van pH/E<sub>H</sub> diagrammen met Act2 (onderdeel van GWB) kunnen concentraties van complexvormers worden opgegeven. Om een zo goed mogelijke indruk te krijgen van de mogelijkheden van oplossings- en neerslagreacties in de ondergrond dienen daarom realistische concentraties te worden opgegeven voor o.a. SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub> etcetera. Gegevens over de gemiddelde grondwatersamenstelling in de Nederlandse ondergrond zijn verzameld uit diverse bronnen en samengevat in Bijlage A van dit verslag. Uit deze gegevens zijn gemiddelden en indicatieve ranges afgeleid welke zijn meegenomen in de berekening van de pH/E<sub>H</sub> diagrammen (Bijlage B).

Vanwege het feit dat voor de meeste species en mineralen, en in elk geval voor de adsorptiemodellen, alleen thermodynamische gegevens beschikbaar zijn bij een temperatuur van 25 °C, is met deze temperatuur gerekend in plaats van, bijvoorbeeld, de met de temperatuur van diep grondwater overeenkomende 12 °C. Overigens is in een aantal testberekeningen gebleken dat het verschil tussen beide temperaturen over het algemeen weinig opvallend is in de diagrammen.

In de berekeningen van Act2 wordt gerekend met *activiteiten* in plaats van concentraties. Ter vereenvoudiging zijn bij het berekenen van de diagrammen overal activiteitscoëfficiënten van 1 aangenomen voor de inputgegevens, die zonder uitzondering als “concentratie” zijn opgegeven (grondwatersamenstelling en streef- en grenswaarden). Het gevolg van deze aanname is dat activiteit en concentratie aan elkaar gelijk zijn; in het vervolg van dit rapport wordt voor de duidelijkheid de term “concentratie” aangehouden.

#### 3.3.2 pH/E<sub>H</sub> diagrammen van metaalbindende fasen in de ondergrond

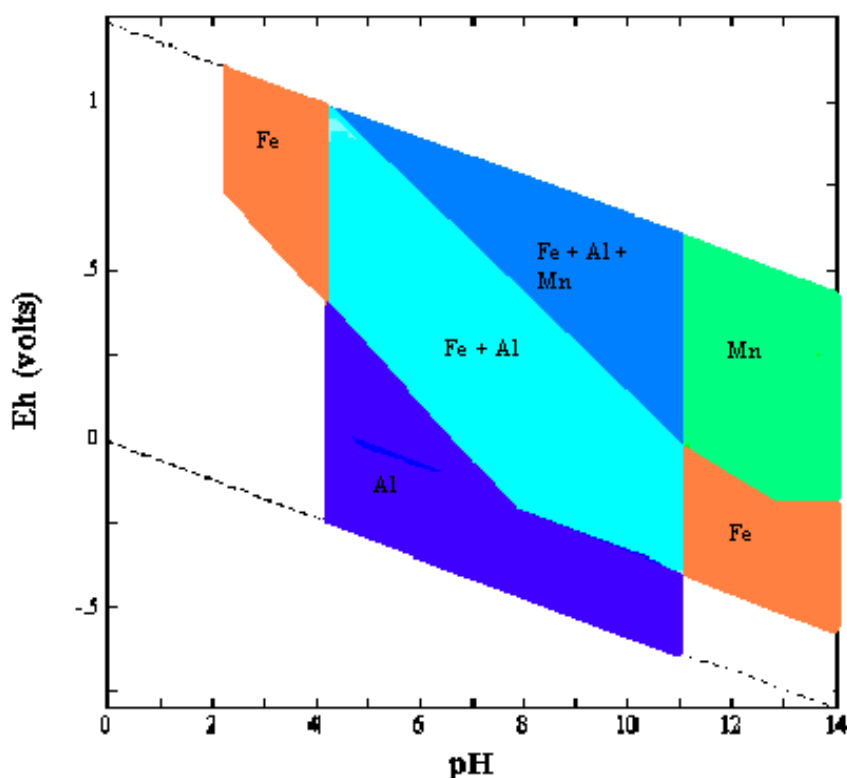
De belangrijkste oppervlakken waaraan zware metalen kunnen binden zijn organische stof, ijzer- aluminium- en mangaanoxiden en kleideeltjes (lutum). Kristallijne en amorfe ijzer-, aluminium- en mangaan(hydr)oxiden bezitten een groot reactief oppervlak en hebben een grote affiniteit en capaciteit om zware metalen en hoofdelementen te binden. Het is belangrijk om te weten in welk pH/E<sub>H</sub> gebied adsorptie aan deze oppervlakken kan plaatsvinden. Met Act2 zijn voor deze elementen stabiliteitsdiagrammen geconstrueerd (Figuren 3 en 4). In bodems speelt adsorptie aan opgeloste en particuliere organische stof een grote rol (o.a. Comans en Geelhoed, 1997; Schipper et al., 2001a en b). In de diagrammen is geen stabiliteitsveld weergegeven van organische stof, omdat dit thermodynamisch niet stabiel is. Echter, het is bekend dat er in de diepe ondergrond wel degelijk organische stof aanwezig is. Dateringen van de ouderdom van humus- en fulvozuren in diep grondwater en oppervlaktewater lopen uiteen van honderden tot tienduizenden jaren (Pettersen et al., 1994). Bij de adsorptieberekeningen is daarom wel rekening gehouden met opgeloste en vaste organische stof. Voor lutumdeeltjes is geen stabiliteitsveld in de diagrammen weergegeven, omdat verwacht mag worden dat uitwisselingsreacties onder de meeste condities nog kunnen plaatsvinden. Om die reden zijn uitwisselingsreacties daarom wel in de adsorptieberekeningen meegenomen.



Figuur 3 *Stabiliteitsdiagram van ijzer ( $Fe = 1e-6 M$ ).  $S = 5e-4 M$ ,  $CO_3 = 5e-3 M$  (gemiddelde waarden grondwater, zie Bijlage B). Goethiet =  $FeOOH$ , Pyrite =  $FeS_2$ , Magnetite =  $Fe_2O_3$ . De cursief afgedrukte benamingen zijn species in oplossing, de overige vertegenwoordigen mineralen. Hematiet ( $Fe_2O_3$ ) is buiten beschouwing gelaten.*

In Figuur 3 is te zien dat in geoxideerd milieu goethiet ( $FeOOH$ ) stabiel is grofweg tussen pH 5 en pH 11. Het thermodynamisch meer stabiele Hematiet ( $Fe_2O_3$ ) is in de figuur buiten beschouwing gelaten omdat van de kristallijne ijzeroxiden Goethiet algemener voorkomt (Locher en de Bakker, 1990). De grenzen rondom de vaste fasen zou men als ‘iso-concentratielijnen’ kunnen aanduiden, omdat zij precies de contourlijn van de opgeloste Fe-concentratie van  $1e-6 M$  weergeven (zoals boven uiteengezet: eigenlijk is er sprake van “Fe-activiteit”, de som van de activiteiten van alle Fe-species). Op een punt dat buiten het getekende stabiliteitsveld van goethiet ligt, kan het mineraal nog steeds stabiel zijn, echter met een andere (hogere) Fe-concentratie dan de opgegeven  $1e-6 M$ . De keuze om een diagram te tekenen met een lage Fe-concentratie van  $1e-6 M$  berust op het feit dat concentraties van Fe in natuurlijk water bij neutrale pH over het algemeen laag zijn (Brookins, 1988). De grenzen tussen twee species in oplossing vertegenwoordigen de plek waar de concentraties van beide species aan elkaar gelijk zijn (en geeft dus geen informatie over hun absolute waarde). De complexerende invloed van DOC, dat een concentratieverhogend effect heeft, kan helaas niet in de berekening met Act2 worden meegenomen. Evenzo zijn voor Al en Mn stabiliteitsdiagrammen berekend (hier niet getoond). Een samenvattend diagram van de verschillende gebieden waar Fe-, Al- en Mn- (hydr)oxiden stabiel kunnen zijn, is gegeven in Figuur 4.





Figuur 4 Overzicht van de stabiliteitsvelden van belangrijke metaalbindende fasen in een pH/E<sub>H</sub> diagram. Fe, Al en Mn zijn verzamelnamen voor de betreffende (hydr)oxidenmineralen. Voor Fe en Al zijn dat Goethiet en Gibbsiet ( $Al(OH)_3$ ), voor Mn onder anderen Birnessiet.  $Fe = 1e-6 M$ ,  $Al = 1e-4 M$ ,  $Mn = 1e-6 M$ .

Uit Figuur 4 blijkt dat bij gemiddelde pH en onder oxiderende omstandigheden, ijzer-aluminium en mangaanoxiden tegelijk aanwezig kunnen zijn. De oplosbaarheid van Gibbsiet ( $Al(OH)_3$ ) is onafhankelijk van de redoxpotentiaal; de stabiliteitsgrenzen liggen voor de gekozen concentratie tussen pH 4 en pH 9. Bij Al ontstaan bij het meeberekenen van  $SO_4$  en  $CO_3$  geen sulfiden of carbonaten, hetgeen in overeenstemming is met Brookins (1988). Mn-(hydr)oxiden komen onder aerobe condities voor in het basische pH-gebied. De voor metaalbinding meest reactieve vorm is Birnessiet (Osté, 2001). Mn-oxiden komen in de bodem meestal in veel lagere concentraties voor dan Fe- en Al-oxiden (Locher en de Bakker, 1990).

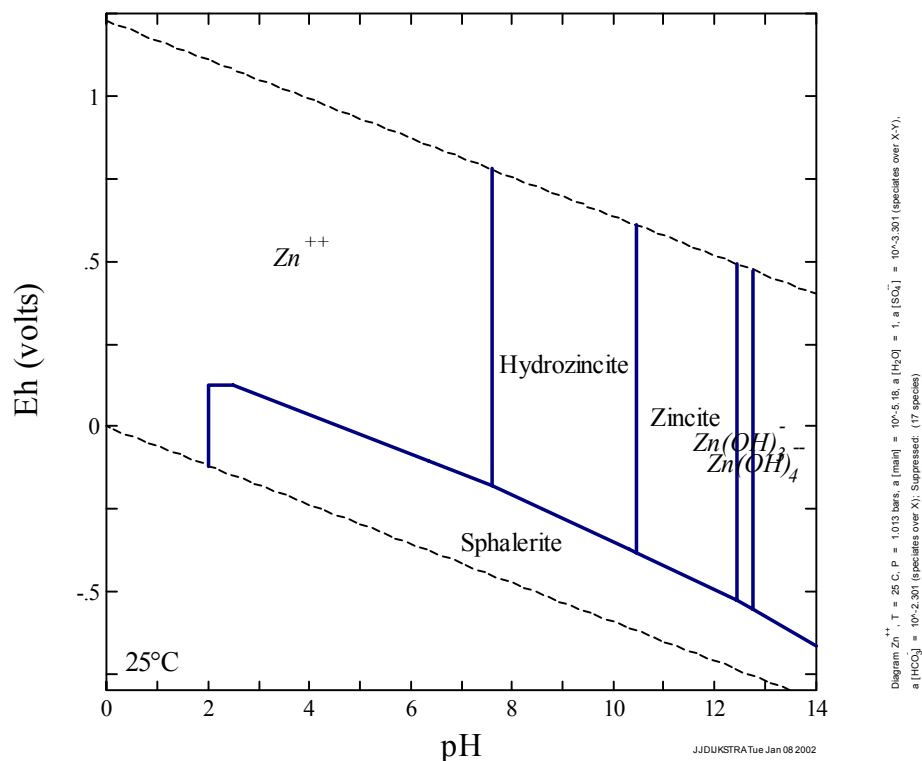
### 3.3.3 pH/E<sub>H</sub> diagrammen van zware metalen

De diagrammen uit de vorige subparagraaf geven aan in welk gebied sorptie van belang kan zijn. Alvorens hiervoor berekeningen te gaan uitvoeren, wordt ook gekeken naar de vorming van mogelijke fasen die metalen kunnen vastleggen, zoals bijvoorbeeld sulfiden bij lage redoxpotentiaal. In de hiernavolgende paragrafen wordt als voorbeeld het pH/E<sub>H</sub> diagram van Zn afgeleid.

Figuur 5 geeft het pH/E<sub>H</sub> diagram van Zn bij “gemiddelde” grondwatersamenstelling (concentraties  $SO_4 = 5e-4 M$ ,  $CO_3 = 5e-3 M$ ; zie Bijlage B) en bij 25 graden celsius. Omdat het diagram is berekend voor een metaalconcentratie van Zn gelijk aan de t-waarde (zoals eerder uiteengezet eigenlijk de metaalactiviteit, de som van de activiteiten van de verschillende Zn-species), is in de velden waar mineralen stabiel zijn, de concentratie van Zn lager dan de t-waarde (zie ook de uitleg bij het diagram van Fe). Deze gebieden kunnen dus in principe “groen” worden ingekleurd. Met de concentratieverhogende invloed van DOC kan in dit

diagram nog geen rekening worden gehouden; evenals de adsorptie aan vaste fasen uit de vorige paragraaf. Dit laatste dient in de uiteindelijke ingekleurde vaststleggingsindicator visueel te worden gemaakt.

Dezelfde berekeningen zijn ook uitgevoerd bij andere concentraties van  $\text{SO}_4$  en  $\text{CO}_3$ . Hiervoor is de indicatieve “range” aangehouden van de samenstelling van Nederlands grondwater (zie Bijlage A en B). Voor sommige metalen is ook rekening gehouden met interacties met andere componenten om te testen of een bepaald mineraal gevormd kan worden (bijvoorbeeld, voor Cr is het diagram berekend in aanwezigheid van Fe). Hierbij is o.a. Brookins (1988) leidraad geweest. De vorming van organische verbindingen en de metaalcomplexen daarvan nabij de onderste stabiliteitsgrens van water (carbonaatspecies zijn daar onstabiel) is buiten beschouwing gelaten, in overeenstemming met Garrels en Christ (1965) en Brookins (1988). Puur thermodynamisch gezien zouden deze species het stabiliteitsveld van sulfiden voor een klein deel kunnen verdringen, en wel in een smal gebied dat grenst aan en evenwijdig loopt met de onderste stabiliteitslijn van water.



Figuur 5  $pH/E_H$  diagram van Zn bij “gemiddelde” grondwatersamenstelling ( $\text{SO}_4 = 5e-4 \text{ M}$ ,  $\text{CO}_3 = 5e-3 \text{ M}$ ; zie Bijlage B) en bij 25 graden celsius. Concentratie van Zn is vastgelegd op de t-waarde grondwater ( $6.61E-6 \text{ M}$ ). Sphalerite =  $\text{ZnS}$ , Hydrozincite =  $\text{Zn(OH)}_{1.2}(\text{CO}_3)_{0.4}$ , Zincite =  $\text{ZnO}$ .

De resulterende  $pH/E_H$  diagrammen zijn over het bestaande diagram van Figuur 5 heen gelegd, om een indruk te krijgen van de mate waarin de grootte van de stabiliteitsvelden kan veranderen bij een andere (“armere” of “rijkere”) grondwatersamenstelling. Figuur 6 is een voorbeeld waarbij in groen is aangegeven hoe het  $pH/E_H$  diagram verandert bij een 10x lagere concentratie van  $\text{SO}_4$ , en in rood bij een 10x hogere concentratie van  $\text{SO}_4$  (ditzelfde is ook gedaan voor  $\text{CO}_3$  maar is omwille van de duidelijkheid niet in dezelfde figuur opgenomen).

Het gebiedje tussen de groene en de rode lijnen in Figuur 6, aan de linkerkant van het stabiliteitsveld van sphalerite ( $\text{ZnS}$ ), geeft de mogelijke grootte van het  $\text{ZnS}$  veld aan onder zeer uiteenlopende grondwatersamenstellingen. De rest van het diagram blijkt niet te veranderen ten



### 3.5 Adsorptie aan reactieve oppervlakken: hoe groot moet het “groene” veld zijn?

Het effect van vastlegging door sorptie dient te worden gecombineerd met de eerder getoonde pH/E<sub>H</sub> diagrammen, om visueel te maken in welk pH/E<sub>H</sub> gebied vastlegging door sorptie belangrijk is. Daarvoor is het nodig om (onder een aantal aannames) adsorptieberekeningen uit te voeren. De concentratie van zware metalen die aan een reactief oppervlak (bijvoorbeeld Fe/Al (hydr)oxiden, organische stof) kan adsorberen, is in grote lijnen afhankelijk van:

- Het type en hoeveelheid adsorbens (bijvoorbeeld de concentratie Fe/Al-oxide in de ondergrond in %);
- De evenwichtsconcentratie van het zware metaal;  
De hoeveelheid metaal die kan adsorberen aan een oppervlak is een functie van de evenwichtsconcentratie van het metaal in oplossing (de adsorptie- isotherm).
- pH, hoofdelementen en andere zware metalen.

De lading van een (hydr)oxideoppervlak wordt bepaald door de adsorptie van protonen, waardoor een oppervlak bij lage pH netto een positieve lading heeft, en bij hoge pH netto een negatieve lading. De adsorptie van metaalkationen vertoont daarom een sterke pH-afhankelijkheid, omdat een negatief geladen oppervlak netto kationen ‘ aantrekt ’ en vice versa. De adsorptie van zware metalen worden sterk beïnvloed door ‘ competitie ’, dat wil zeggen dat meerdere kat- en anionen elkaar beconcurreren om te kunnen adsorberen aan een beperkt aantal adsorptieplaatsen op het oppervlak. Deze competitie speelt zich af tussen protonen en verschillende zware metalen onderling, tussen hoofdelementen en zware metalen, en hoofdelementen onderling. Het netto effect van competitie is meestal dat er veel minder zware metalen worden vastgelegd dan in een ‘ zuiver ’ systeem zonder hoofdelementen. Bovendien kunnen carbonaat en andere anionen als complexvormer werken en zo de concentratie van zware metalen in oplossing verhogen.

Al met al dient men de mate waarin een zwaar metaal wordt vastgelegd in te schatten over een breed pH traject en met goede aannames omtrent de hoeveelheden reactief oppervlak en voorkomende concentraties van belangrijke ‘ competitoren ’ in grondwater.

Er komen veel keuzes en aannames kijken bij het aangeven van een ‘ groene zone ’ in het veld waar sorptie belangrijk is. De doelstelling is om een situatie te berekenen die in veruit de meeste gevallen bruikbaar is (dus bij weinig bindingscapaciteit en een hoge concentratie verontreiniging). Op basis van de gegevens van een aantal lokaties, hebben we gekozen voor de volgende aquifersamenstelling (Tabel 2). Er moet worden opgemerkt dat deze samenstelling indicatief is.

Tabel 2 *Samenstelling van een “arme” aquifer, gebruikt bij sorptieberekeningen*

Parameter	Waarde	Eenheid
DOC	10	mg/L
Organische stof	0.4	% drooggewicht <sup>6</sup>
Lutum	1	% drooggewicht
Fe-(hydr)oxide	0.1	% drooggewicht
Al-(hydr)oxide	0.1	% drooggewicht
Water/vaste stof verhouding(L/S) <sup>7</sup>	0.1875	L/kg

<sup>6</sup> In alle berekeningen wordt er van uitgegaan dat organische stof voor 50% uit reactief humuszuur bestaat (zie paragraaf 2.2).

<sup>7</sup> L/S (liquid/solid) verhouding op basis van een waterge vulde porositeit van 0.3 (v/v) en een droge bulkdichtheid van 1600 kg/m<sup>3</sup>.

Naast de samenstelling van het aquifer materiaal dient gekozen te worden voor een representatieve hoofdelementsamenstelling. Belangrijke competitoren voor de adsorptie van zware metalen aan (hydr)oxidemineralen zijn Ca en  $\text{PO}_4$ ; hiervan en van andere componenten ( $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3$ , Na en Cl) hebben we omwille van de eenvoud de “gemiddelde grondwaterconcentraties” (Bijlage B) constant gehouden over het hele pH traject dat we willen berekenen (ca.. pH 4 – pH 12). De kationen  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Al}^{3+}$  zijn belangrijke competitoren bij adsorptie aan organische stof. Deze hebben we laten reguleren door Goethiet ( $\text{FeOOH}$ ) en Gibbsiet ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) aan te nemen in het model. Om de sorptieberekeningen uit te voeren is gebruik gemaakt van Ecosat 4.7 (Keizer en Van Riemsdijk, 1998). Hierin zijn ondermeer de volgende modellen en/of parametersets geïntegreerd:

- Het NICA-Donnan model (Kinniburgh et al., 1999; Milne et al, 2000) voor specifieke en niet-specifieke binding van componenten aan opgeloste/vaste organische stof.
- Het ‘Diffuse Layer Model’ van Dzombak en Morel (1990) voor binding van componenten aan amorfe Fe-hydroxiden (meestal aangeduid met de afkorting ‘HFO’, Hydrous Ferric Oxide)
- Het Gaines-Thomas kation omwisselingsmodel om de binding van metaalkationen aan lutumdeeltjes te beschrijven.

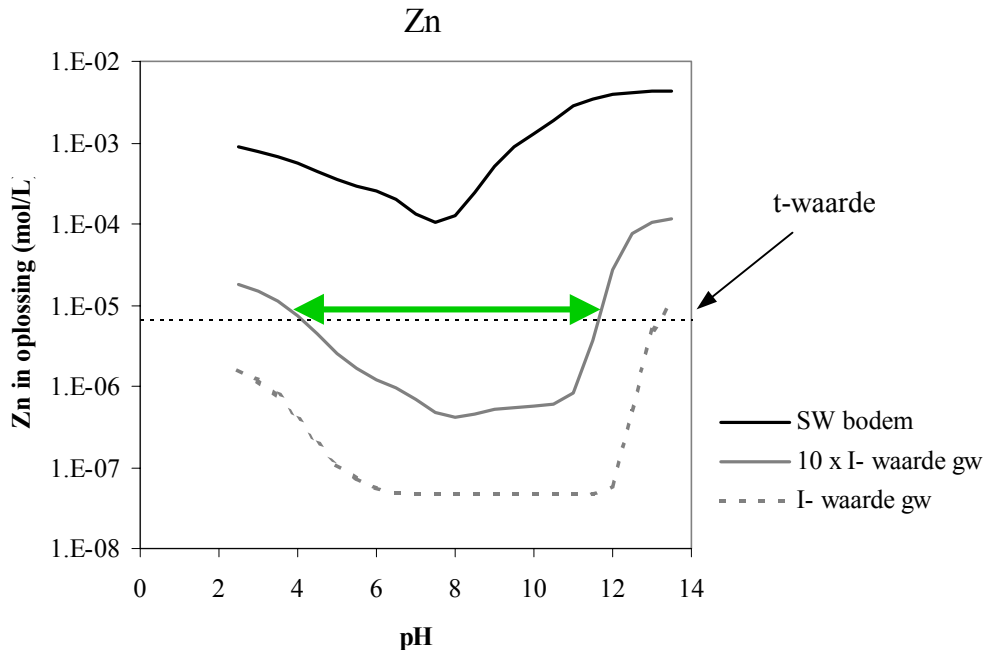
Het ‘Diffuse Layer Model’ van Dzombak en Morel (1990) model voorziet in het kunnen berekenen van pH- afhankelijke binding van kat- en anionen, competitie en ionsterkte- effecten aan amorfe Fe-(hydr)oxiden. Omdat in oudere aquifers goethiet naar verwachting vaker voorkomt dan het (beter oplosbare) amorfe Fe-hydroxide, is in de berekeningen uitgegaan van een specifiek oppervlak van  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  oxide (representatief voor goethiet) in plaats van  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  (door Dzombak en Morel (1990) aanbevolen specifiek oppervlak voor amorf Fe-hydroxide). Men mag aannemen dat Al- en Mn- (hydr)oxiden in de ondergrond een bijdrage vormen aan het totale adsorptieoppervlak. Echter, op het moment van schrijven ontbreekt nog een complete en systematische database met adsorptiereacties voor de binding van componenten aan Al- en Mn-(hydr)oxiden. Wat wel mogelijk is, is om in het model Fe-hydroxide als ‘surrogaat’ aan te nemen voor amorfe Al-(hydr)oxiden. Hoewel dit mechanistisch niet correct is, is deze keuze verdedigbaar doordat beide mineralen een overeenkomstige reactiviteit bezitten (Hiemstra et al, 1989). Men kan de aanname doen dat 1 mol Al overeenkomt met 1 mol Fe en vervolgens het door Dzombak en Morel (1990) aanbevolen molgewicht van 89 g Fe-hydroxide/mol Fe toepassen om de concentratie Fe+Al- (hydr)oxide te berekenen, die dient als input in het model. Deze benadering wordt ondermeer toegepast en verder onderbouwd in Meima (1998).

Bij het gebruik van het NICA-Donnan model is de parameterset van Milne (2000) gebruikt. De compilatie van Gaines-Thomas ionomwisselingsconstanten in bodems uit Appelo en Postma (1996), deels gebaseerd op Bruggenwert en Kamphorst (1982), is gebruikt om de binding aan lutumdeeltjes te simuleren.

Het resultaat van een aantal van dergelijke berekeningen voor Zn is getoond in Figuur 7. In de figuur is over een breed pH traject uitgerekend wat de concentratie van Zn in oplossing wordt als alle bovengenoemde bindingsprocessen worden meegenomen in de berekeningen. Dit is uitgerekend voor verschillende voor adsorptie beschikbare concentraties van Zn. Met de term “beschikbare” concentratie wordt eigenlijk bedoeld de concentratie van een metaal dat initieel aan de vaste fase is geadsorbeerd. De curven geven dus eigenlijk aan, hoeveel van de gekozen beschikbare concentratie er bij een gegeven pH in oplossing is. Het blijkt dat hoe hoger de gekozen beschikbare concentratie is, hoe hoger de concentratie bij neutrale pH wordt. Daarom is het van belang om voor de vastleggingsindicator te kijken welke concentratie het meest geschikt is om als beschikbare concentratie te kiezen.

Wanneer men zou kiezen om bijvoorbeeld de I-waarde grondwater als beschikbare concentratie te kiezen, leidt dat er toe dat de concentratie over een groot pH traject ver onder de t-waarde zal liggen (zie Figuur 7). Men zou in plaats daarvan voor de streefwaarde bodem/sediment kunnen

kiezen, maar wanneer men veronderstelt dat deze concentratie volledig beschikbaar is voor adsorptie, dan zal de concentratie in oplossing in het gekozen scenario overal boven de t-waarde liggen. Er is dus zeker discussie mogelijk over de waarde die men hier zou kunnen kiezen. In de praktijk worden in de meeste gevallen concentraties tot ca. 10 x de interventiewaarde grondwater aangetroffen (R. Takens, mond. med.). Vooralsnog wordt deze waarde aangehouden als beschikbare concentratie.



Figuur 7 *Adsorptie van Zn aan aquifermateriaal (in dit geval bij 0.2%Fe+Al-oxide, 1% lutum, 0.1% organische stof, 10 mg/L DOC). Het “groene gebied” is de zone waar de Zn- concentratie in oplossing onder de t-waarde blijft. De gekozen “beschikbare” concentratie (bijvoorbeeld: interventiewaarde grondwater, streefwaarde voor de vaste fase etc.) bepaalt de grootte van het groene gebied (in dit geval aangegeven met de horizontale pijl voor het geval 10 x de interventiewaarde grondwater als beschikbare concentratie is gekozen).*

### 3.6 Combineren van pH/E<sub>H</sub> diagram en adsorptie

Het diagram van Zn kan nu worden samengesteld uit de resultaten van de pH/E<sub>H</sub> diagrammen en de resultaten van de sorptieberekeningen. Het resultaat wordt zoals in Figuur 1 voor Zn. We hebben uit oogpunt van eenvoud ervoor gekozen om het gebied waar Fe en/of Al en/of Mn oxiden aanwezig kunnen zijn (de ingekleurde gebieden uit Figuur 4), als “potentieel adsorptiegebied” aan te duiden. Er wordt namelijk aangenomen dat er in dit gebied naast de genoemde oxiden ook organische stof en lutum aanwezig is, maar dat er buiten dit gebied in principe onvoldoende adsorptie mogelijk is (in elk geval is daar de aanwezigheid van oxiden onzeker of onwaarschijnlijk; bovendien zijn de omstandigheden bij die extreme pH-waarden ongunstig voor de adsorptie van kationen aan organische stof). Het gebied waar adsorptie mogelijk is wordt op die plaatsen groen ingekleurd, waar de concentratie van Zn onder de t-waarde komt. Er is voor gekozen om de sorptiegebieden waar de concentratie boven de t-waarde uitkomt, oranje in te kleuren. Dit is gedaan omdat uit de berekeningen van de bindingscapaciteit in specifieke gevallen kan blijken dat de bodem voldoende bindingscapaciteit heeft om de verontreinigingsvracht vast te kunnen leggen. Immers, de kleuring in het sorptiegebied is louter representatief voor een “arme” aquifer. Vervolgens wordt het gebied in

het diagram waar sorptie kan plaatsvinden met arcering aangegeven, om aan te geven dat hier met behulp van de rekenregels in alle gevallen de bindingscapaciteit dient te worden berekend. Bij het samenstellen van de uiteindelijke diagrammen uit de afzonderlijke onderdelen zijn de volgende “voorrangsregels” gehanteerd, in de gevallen waarin de verschillende gebieden (sorptie- en mineraalvelden) elkaar overlappen:

- Groen in een mineraalgebied gaat vóór groen of oranje in een sorptiegebied. Toelichting: wanneer een mineraal kan worden gevormd, is de vastleggingscapaciteit in principe onbeperkt (mits door grondwaterstroming ‘vers’ ligand wordt aangevoerd).
- Groen in een sorptiegebied gaat vóór oranje in een mineraalgebied. Toelichting: in dit geval is de vorming van een mineraal onzeker, terwijl adsorptie zeer waarschijnlijk is. De daarbij behorende bindingscapaciteit kan immers worden uitgerekend en er kan worden beoordeeld of deze voldoende is.
- Oranje in een sorptiegebied gaat vóór oranje in een mineraalgebied. Toelichting: oranje in een mineraalgebied geeft de onzekerheid weer die men heeft met betrekking tot de concentraties van de liganden in het grondwater (bijvoorbeeld, is de activiteit van  $\text{CO}_3$  voldoende hoog om  $\text{ZnCO}_3$  te laten precipiteren?). Wanneer er reactieve oppervlakken aanwezig zijn, is men er echter vrijwel zeker van dat er (een bepaalde mate van) adsorptie zal plaatsvinden. De daarbij behorende bindingscapaciteit kan worden uitgerekend en er kan worden beoordeeld of deze voldoende is. In het andere geval is zou analyse van het grondwater en aanvullende modellering (bijvoorbeeld een verzadigingsindex) moeten worden uitgevoerd om uitsluitsel te geven.
- Oranje voor het veld waarin de stabiliteit van het sorptieoppervlak (bijvoorbeeld dat van ijzer(hydr)oxide) onzeker is gaat vóór een groen danwel oranje sorptiegebied. Toelichting: Wanneer er twijfel bestaat over het al dan niet stabiel zijn van een (oxide)oppervlak, is het niet gerechtvaardigd om dit gebied oranje en zeker niet groen te arceren<sup>8</sup>. Bij de adsorptieberekeningen is er van uit gegaan dat er in het gehele pH/ $E_H$  gebied adsorptie aan organische stof en uitwisseling aan lutumdeeltjes kan plaatsvinden (zie opmerkingen eerder in deze paragraaf).

### 3.7 Rekenregels om bindingscapaciteit te berekenen

De rekenregels zoals die gepresenteerd zijn in hoofdstuk 2 zijn afgeleid uit berekeningen met Ecosat. In het kort komt de modelaanpak op het volgende neer. De concentratie van een verontreiniging in oplossing wordt in het model gefixeerd op een bepaalde waarde (de t-waarde voor ondiep grondwater). Vervolgens wordt in het model de bijbehorende geadsorbeerde evenwichtsconcentratie op de verschillende oppervlakken berekend (resultierend in bijvoorbeeld mg Zn/kg ijzeroxide, als functie van pH). De absolute of relatieve hoeveelheid oppervlak die je in het model definieert, is hier dus niet belangrijk, omdat de oppervlakken per definitie met een bepaalde oplossingsconcentratie in evenwicht zijn.

Wanneer men het Fe/Al- oxide gehalte, % organische stof en het lutumgehalte weet van het aquifermateriaal, kan men de benodigde hoeveelheid (‘kuub’) aquifermateriaal schatten die nodig is om de verontreinigings-vracht zodanig vast te leggen, dat de concentratie in oplossing onder de t-waarde blijft. De coëfficiënten a, b en c zijn in feite de beladingen van de metalen aan het oppervlak, wanneer de oppervlakken in evenwicht zijn met een oplossingsconcentratie gelijk aan de t-waarde grondwater.

---

<sup>8</sup> Er kunnen daardoor op beperkte schaal oranje gebieden ontstaan waarvan de bron van de onzekerheid niet direct afleesbaar is: de stabiliteit van het sorptieoppervlak of de stabiliteit het mineraal waarin de verontreiniging is vastgelegd. Deze gebieden kunnen ontstaan bij zeer lage en zeer hoge pH (binnen het stabiliteitsveld van Fe/Al/Mn (hydr)oxiden).

De correctiefactor 'd' komt tot stand door eerst in te schatten, hoeveel van de verontreiniging er kan binden aan de opgeloste organische stof. Dit wordt gedaan door aan te nemen dat de opgeloste organische stof van hetzelfde type is als de vaste organische stof ("gemiddeld" humuszuur uit Milne, 2000). De belading van de vaste organische stof in evenwicht met de t-waarde is al berekend (coëfficiënt c) en zal even groot zijn als de belading op de opgeloste organische stof. De hoeveelheid verontreiniging die "extra" in oplossing wordt gebracht door binding aan opgeloste organische stof kan zo worden geschat. De factor waarmee de concentratie in oplossing wordt verhoogd, is de factor 'd'. De hoeveelheid aquifer materiaal nodig om de verontreinigingsvracht te kunnen binden, wordt vervolgens met deze correctiefactor vermenigvuldigd. Hoewel deze "grobe" benadering voor een aantal scenario's modelmatig is gevalideerd (voor Cu), is het denkbaar dat er situaties zijn waar de benadering niet op gaat. Dit zou het geval kunnen zijn in een aquifer waar geen vaste organische stof aanwezig is. Vooral voor deze scenario's, alsmede voor andere metalen dan alleen Cu, moet de benadering nog worden gevalideerd.

De factor '0.4' uit formule [2], te weten  $d = \{t_w + ([DOC] * 0.4 * c)\} / t_w$ , volgt uit een korte dimensieanalyse. Organische stof in bodems bestaat voor ongeveer 50% uit koolstof (o.a. De Wit, 1992). We nemen aan dat 100% van het DOC in oplossing reactief humuszuur is. De gemeten concentratie van DOC (mg/L) dient dus met een factor 2 te worden vermenigvuldigd om op een juiste concentratie opgeloste organische stof uit te komen (DOM, Dissolved Organic Matter). De waarde van de coëfficiënt c in Tabel 1 en Bijlage E (mg Zn/kg aquifer materiaal) geldt voor een gehalte van 1% gloeiverlies, waarvan we hebben gezegd dat dit voor 50% reactief is. De omrekening verloopt dan verder als volgt:

$$\{ \text{mg OC/L} \} \times \{ 2 \text{ mg OM/mg OC} \} \times 10^{-6} \{ \text{kg OM/mg OM} \} \times 100/0.5 \{ \text{kg aquifer materiaal/kg OM} \} \times \{ \text{mg metaal/kg aquifer materiaal} \} \times 1000 \{ \mu\text{g/mg} \} = \mu\text{g metaal/L.}$$

De bovenstaande afleiding kan worden samengevat als  $\mu\text{g metaal/L (gebonden aan DOC)} = \text{DOC (mg/L)} \times 0.4 \times c$ . Het getal 0.4 heeft dus een dimensie waardoor  $\{ [DOC] \times 0.4 \times c \}$  de dimensie  $\mu\text{g/L metaal "gebonden aan DOC"}$  krijgt.

### 3.8 Betekenis en consequenties van de evenwichtsaanname voor het gebruik in de praktijk

Zoals eerder gemeld, zijn de berekeningen die ten grondslag liggen aan de vastleggingsindicator (en ook de stabiliteitsindicator) gedaan onder de aanname van chemisch evenwicht. Voor wat het oplossen/precipiteren van mineralen betreft, is het mogelijk dat bepaalde metaalprecipitaten uit de vastleggingsindicator zelden of zeer langzaam in de natuur worden gevormd en/of alleen onder extreme omstandigheden zoals hoge druk en temperatuur. In het algemeen is met die mogelijkheid in deze studie geen rekening gehouden, behoudens twee uitzonderingen. Dit betreft ten eerste Eskoaliet ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) in de vastleggingsindicator van Cr, dat dominant zou zijn in een groot deel van het pH/ $E_H$  veld, doch waarvan Brookins (1988) aangeeft dat dit mineraal nauwelijks in de natuur voorkomt. Ten tweede is een uitzondering gemaakt voor Hematiet (Figuur 3, zie commentaar aldaar).

Met name daar waar het redoxreacties betreft kan in grondwatersystemen niet zondermeer worden uitgegaan van chemisch evenwicht (o.a.: Lindbergh en Runnels, 1984; Steefel en MacQuarrie, 1996; Christensen et al., 1999). Een gemeten waarde van de redoxpotentiaal kan dus een systeem representeren dat nog niet c.q. niet meer in (redox)evenwicht is.

Niet-evenwichtsprocessen kunnen echter ook een rol spelen bij adsorptie/desorptie. Het is helaas nog niet mogelijk om voor alle elementen c.q. processen die in beschouwing zijn genomen (als groep of individueel) omstandigheden aan te geven waarin voldaan wordt aan (lokaal) evenwicht (zie daarvoor ook de discussie over sorptiekinetiek in Stumm en Morgan,



(1997)). Voor ionuitwisseling in zandige sedimenten zijn poriewatersnelheden van 40 tot 100 meter/jaar voldoende gebleken om evenwicht te garanderen (Appelo en Postma (1996) en referenties daarin). Eerdere ervaring met kolomproeven waarin verontreinigd regenwater in een kolom met schone bodem werd geleid (poriewatersnelheid 1,5 m/dag ~ 550 meter/jaar), liet zien dat adsorptie van zware metalen (Ni, Cu, Zn, Cd en Pb) aan oxide- en organische stofoppervlakken vrijwel instantaan plaatsvond; de resulterende poriewaterconcentraties konden mede daardoor met een geochemisch transportmodel adequaat worden voorspeld (Schipper et al., 2001b; Dijkstra en Comans, submitted). In zandige aquifers in Nederland kan men uitgaan van poriewatersnelheden tussen de 30 en maximaal 150 meter/jaar (darcysnelheden 10-50 meter/jaar; J. Stekete, mond. med.).

In het licht van het bovenstaande moge duidelijk zijn dat de gehanteerde aanname van chemisch evenwicht consequenties kan hebben voor de aansluiting van de vastleggingsindicator bij praktijksituaties. Daarom wordt nadrukkelijk gesteld dat een toetsing aan veldgegevens en/of specifieke laboratoriumproeven in een vervolgfase nodig is. Op basis daarvan dient de indicator wellicht verder te worden aangepast om deze beter te laten aansluiten bij de praktijk.

## 4. STABILITEITSINDICATOR

### 4.1 Inleiding

De zuurbuffercapaciteit van de aquifer bepaalt in theorie de hoeveelheid verzuring die nodig is om vanuit een meetpunt, dat volgens de vastleggingsindicator in een “groen” gebied ligt, in een oranje of in een rode zone terecht te komen. Deze gedachte is grafisch weergegeven in Figuur 8. Bij het bovenste fictieve ‘meetpunt’ in de grafiek treedt in het getekende geval alleen een pH verandering op. In het onderste meetpunt treedt zowel een  $E_H$  als een pH verandering op (een stijging van de redoxpotentiaal gaat vaak samen met een daling van de pH, bijvoorbeeld bij de oxidatie van pyriet).

De mate waarin de “buffercapaciteit” van het aquifermateriaal afneemt, is afhankelijk van de initiële zuurgraad van de aquifer, van de zuurgraad van de infiltrerende oplossing, de concentratie bufferende mineralen in de aquifer en de diepte waarop de verontreiniging zich bevindt. Het is de bedoeling dat voor de stabiliteitsindicator een werkbaar instrument wordt gegeven waarmee het risico van een pH- verandering kan worden ingeschat.

### 4.2 Zuur/base buffercapaciteit aquifermateriaal

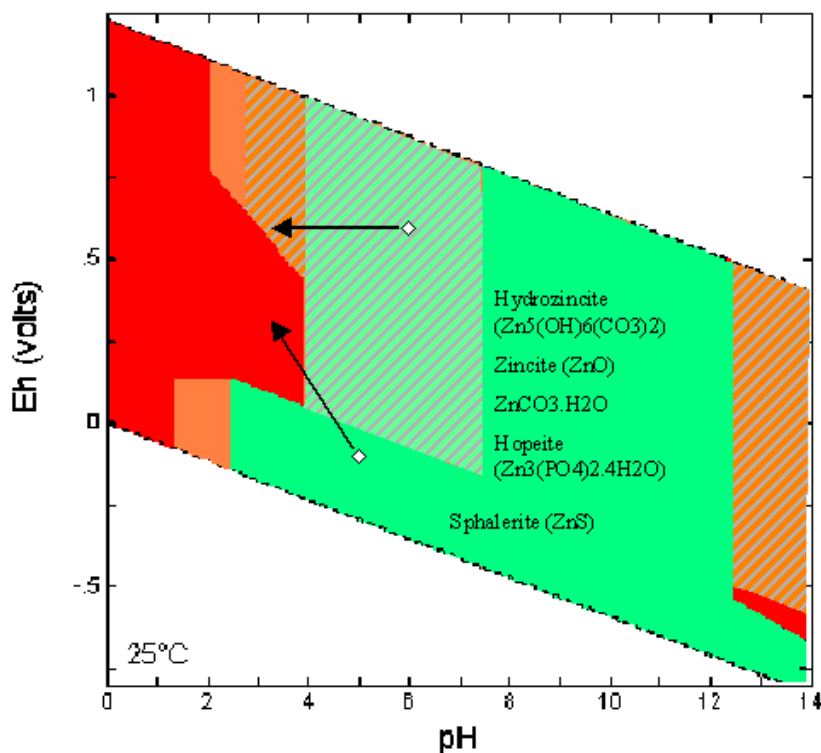
Het ligt voor de hand om bij de ontwikkeling van de stabiliteitsindicator zoveel mogelijk aan te sluiten bij de systematiek die gehanteerd is bij het ontwikkelen van de vastleggingsindicator. Met de eerder gekozen samenstelling van het “relatief arme” aquifermateriaal (qua gehalten organische stof, lutum en Fe/Al (hydr)oxides; zie Tabel 2), is de vastlegging van verontreinigingen in het veld waar adsorptie dominant is berekend. Het ligt voor de hand dat de mate waarin deze aquifersamenstelling zuur of base kan bufferen, bepalend is voor de hoeveelheid zuur waarbij men vanuit het groene gebied in een oranje of rood gebied terecht komt. Met Ecosat is de zuur- en basebuffercapaciteit uitgerekend van het gekozen aquifermateriaal, in de vorm van een ANC/BNC (Acid/Base Neutralizing Capacity) curve (Figuur 9). Deze figuur kan worden gezien als de “stabiliteitsindicator” met betrekking tot pH-verandering. Hieronder wordt toegelicht hoe deze indicator kan worden gebruikt om mogelijke pH-veranderingen en het effect daarvan op de vastlegging van verontreinigingen te beoordelen. Uitleg over de modelmatige achtergronden van de curve volgt in de volgende paragraaf.

De zuur/base buffercurve in Figuur 9 houdt geen rekening met eventueel aanwezig calciet, hetgeen een zeer belangrijke buffer is bij verzuring. Deze “extra” buffer kan door de gebruiker op een eenvoudige wijze worden ingeschat. Het oplossen van calciet heeft in principe geen pH-verandering tot gevolg (zolang er nog calciet aanwezig is). In de relevante pH range tussen pH 6 en 7 leidt het oplossen van 1 mol  $\text{CaCO}_3$  ongeveer tot 1.2 mol extra buffercapaciteit. In geval het aquifermateriaal dus calciet bevat, kan dus de eenvoudige regel worden toegepast dat  $1\% \text{CaCO}_3 = 0.12 \text{ mol H}^+/\text{kg}$  aquifermateriaal bovenop de uit de figuur afgelezen buffercapaciteit<sup>9</sup>.

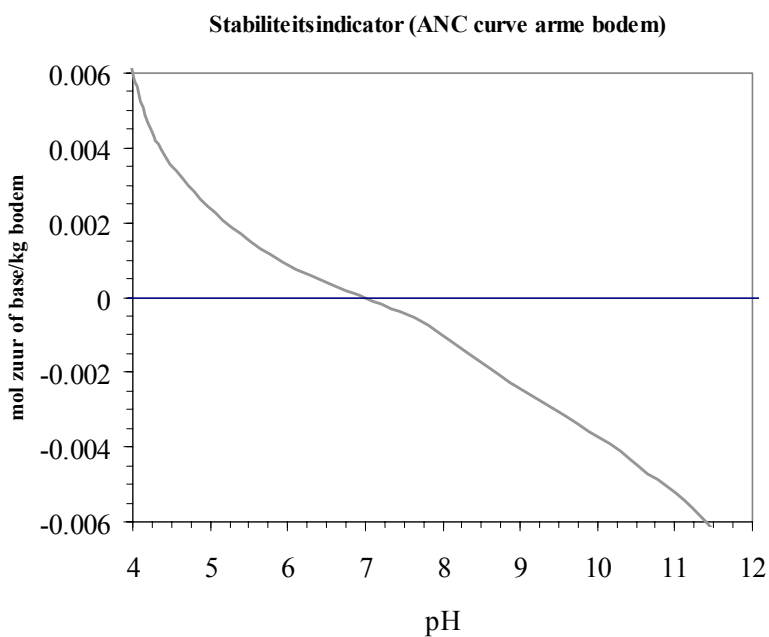
---

<sup>9</sup>  $1\% \text{CaCO}_3 = 10\text{g/kg}$ ; MW  $\text{CaCO}_3 = 100.09 \text{ g/mol}$ . Dus  $1\% \text{CaCO}_3 = (10/100.09) = 0.1 \text{ mol CaCO}_3/\text{kg}$ . Bij pH 7 wordt  $\text{CaCO}_3$  deels in  $\text{HCO}_3^-$  en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  omgezet, waardoor  $0.1 \text{ mol CaCO}_3/\text{kg}$  overeenkomt met een buffercapaciteit van ca.  $0.12 \text{ mol H}^+/\text{kg}$  aquifermateriaal.

## Zn



Figuur 8 De zuur- en/of redoxbuffercapaciteit bepaalt wanneer er een voor vastlegging ongunstige situatie ontstaat (van groen naar rood). De punten zijn fictieve 'meetpunten', de pijlen geven een mogelijk verloop aan van de pH en/of redoxtoestand.



Figuur 9 Berekende zuur- en basebuffercapaciteit van het aquifermateriaal. Het aquifermateriaal heeft de gekozen "arme" samenstelling (zie Tabel 2).

### 4.3 Achtergrond bij de berekening van de ANC curve

De ANC curve van het aquifermateriaal (Figuur 9) is berekend door rekening te houden met het bufferend vermogen als functie van pH van organische stof, ijzer/aluminium (hydr)oxides en lutumdeeltjes. Voor een beschrijving van de hiervoor gebruikte modellen wordt verwezen naar paragraaf 3.5. Tevens is in het lage en hoge pH gebied het oplossen van Fe- en Al-oxidemineralen (respectievelijk als goethiet en gibbsiet) in de berekening meegenomen. Bij hogere pH door base-additie is ook de precipitatie van calciet uit de in oplossing aanwezige concentraties Ca en  $\text{CO}_3$  in de berekening meegenomen. Er is rekening gehouden met de gemiddelde hoofdelementsamenstelling van het grondwater (qua concentraties Na, Cl, Ca,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3$ ; zie Bijlage B). Er is geen rekening gehouden met het oplossen/neerslaan van andere mineralen dan de genoemde, zoals silicaten. Het oplossen van calciet door verzuring is een effectieve buffer, die apart berekend kan worden (in de figuur is dit proces niet expliciet meegenomen).

Modelmatig is deze curve berekend in de volgende stappen (in grote lijnen):

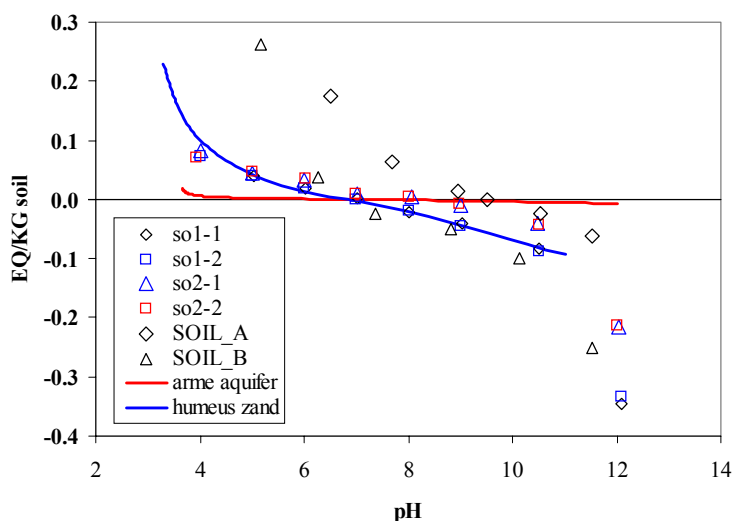
- Berekenen van de initiële oplading van de reactieve oppervlakken bij neutrale pH en bij de gekozen samenstelling van het grondwater (dus de organische stof, lutum en HFO wordt bezet met  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{PO}_4^{---}$  etcetera). De “natuurlijke” pH van het systeem ligt nu rond neutraal.
- Vervolgens wordt bij de L/S van het aquifermateriaal (ca. 5 kg aquifermateriaal/L poriewater) sterk zuur ( $\text{HNO}_3$ ) of base (NaOH) gedoseerd in kleine stapjes in het systeem (“cascade”- optie in Ecosat). De pH verandering in het systeem wordt vervolgens door Ecosat uitgerekend. De getoonde curve is berekend voor een “gesloten” systeem met betrekking tot  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

### 4.4 Validatie van de berekende ANC curve

In Figuur 10 zijn diverse gemeten ANC curves voor verschillende natuurlijke en verontreinigde bodems opgenomen (bron: EU Harmonisatie project, SMT4-CT96-2066). In de figuur is tevens de berekende ANC curve opgenomen van het “arme” aquifermateriaal en een op dezelfde wijze berekende ANC-curve voor een relatief rijke bodem (“humeuze zandgrond”, 5% organische stof, 5% lutum, 1% Fe- en Al oxides, respectievelijk als goethiet en gibbsiet). Als eerste valt de lage buffercapaciteit op van het in dit onderzoek gekozen “arme” aquifermateriaal. De sterke afbuiging in het lage pH gebied van de berekende curves wordt in het model veroorzaakt door oplossen van goethiet en (vooral) gibbsiet.

### 4.5 Gebruik van de stabiliteitsindicator

Door de gebruiker dient eerst een inschatting te worden gemaakt van de hoeveelheid zuur (of base) die een systeem te verwerken krijgt, bijvoorbeeld door zure depositie (of als gevolg van lokatiespecifieke omstandigheden). Vervolgens kan men op eenvoudige wijze berekenen wat de afname in de zuurbuffercapaciteit van een bepaalde hoeveelheid bodem is (het quotient van de hoeveelheid zuur (eq) en de hoeveelheid bodem (kg)). Uit de stabiliteitsindicator volgt grafisch welke pH verandering hier bij hoort.



Figuur 10 Gemeten ANC curves voor diverse natuurlijke en verontreinigde bodems (EU Harmonisatieproject, SMT4-CT96-2066). In de figuur zijn berekende ANC-curves opgenomen voor de “arme” aquifersamenstelling en voor een rijkere samenstelling met 5% organische stof en 5% lutum en 1% oxides (“humeus zand”).

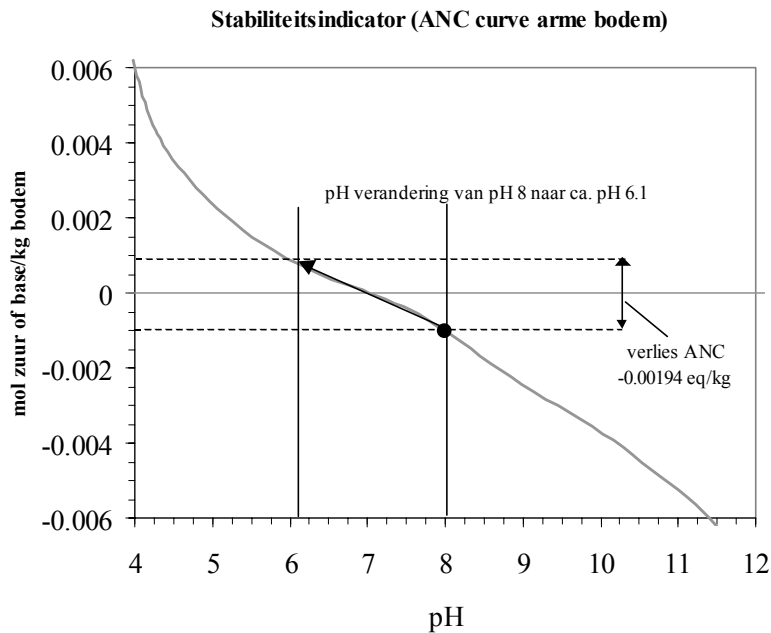
#### 4.5.1 Voorbeelden van het gebruik

##### Voorbeeld 1

Op locatie X bevindt zich op 3 meter diepte een (vastgelegde) verontreinigingspluim van Zn. Men vreest dat door zure depositie de pH op termijn dusdanig kan gaan dalen, dat men in de gevarenzone komt. Men wil daarom weten of de buffercapaciteit van de bovenliggende drie meter bodem voldoende is om gedurende een termijn van 30 jaar de vastlegging van de pluim te waarborgen. De initiële pH van de bodem blijkt gemiddeld pH 8 te zijn, de  $E_H$  is 0.5 V en in de eerste instantie gaan we er van uit dat er geen calciet is aangetoond. De vastleggingsindicator wijst uit dat Zn vastlegging door vorming van Hydrozincite in dit traject waarschijnlijk is (Figuur 12).

We beginnen met de aanname dat de bovenliggende bodem een homogeen, goed gemengd systeem is. Vervolgens plot men de “startsituatie” in de stabiliteitsindicator (Figuur 12). We gaan uit van een zure depositie van ca. 3100 mol potentieel zuur/ha (ca. 0.31 mol  $H^+$ /m<sup>2</sup>; de waarde voor het jaar 2000, RIVM, 2001). De 3 meter zwak gebufferde bodem die zich bovenop de verontreiniging bevindt, krijgt in 30 jaar dus  $30 \times 0.31 \text{ mol } H^+ = 9.3 \text{ mol } H^+$  te verwerken. Bij een bulkdichtheid van 1600 kg/m<sup>3</sup> verliest de bodem in 30 jaar aan buffercapaciteit (over het gehele profiel)  $9.3 \text{ mol } H^+ / (3 \text{ m} \times 1600 \text{ kg/m}^3) = 0.00194 \text{ mol } H^+/\text{kg bodem}$ .

In de stabiliteitsindicator volgt men de curve totdat men een verschil van 0.00194 mol  $H^+$ /kg op de Y-as heeft overbrugd (Figuur 11). De bijbehorende pH op de X-as is de gemiddelde pH van het bovenliggende profiel na 30 jaar (pH 6.1). Vervolgens kijkt men met behulp van de vastleggingsindicator (zie Bijlage D), wat het effect is van een dergelijke pH verandering. Dit is weergegeven in Figuur 12.



Figuur 11 *Voorbeeld van het gebruik van de stabiliteitsindicator. De bodem waarvan men de pH-verandering wil berekenen heeft een initiële pH van ongeveer 8. Door zure depositie verwacht men gedurende 30 jaar een afname van de buffercapaciteit van ongeveer 0.002 mol H<sup>+</sup>/kg. Uit de figuur volgt dat dit een gemiddelde pH-verandering tot gevolg heeft van ongeveer 2 pH-eenheden (tot een eind- pH van 6.1). Let op: de waarden op de Y-as zijn relatief ten opzichte van neutrale pH.*

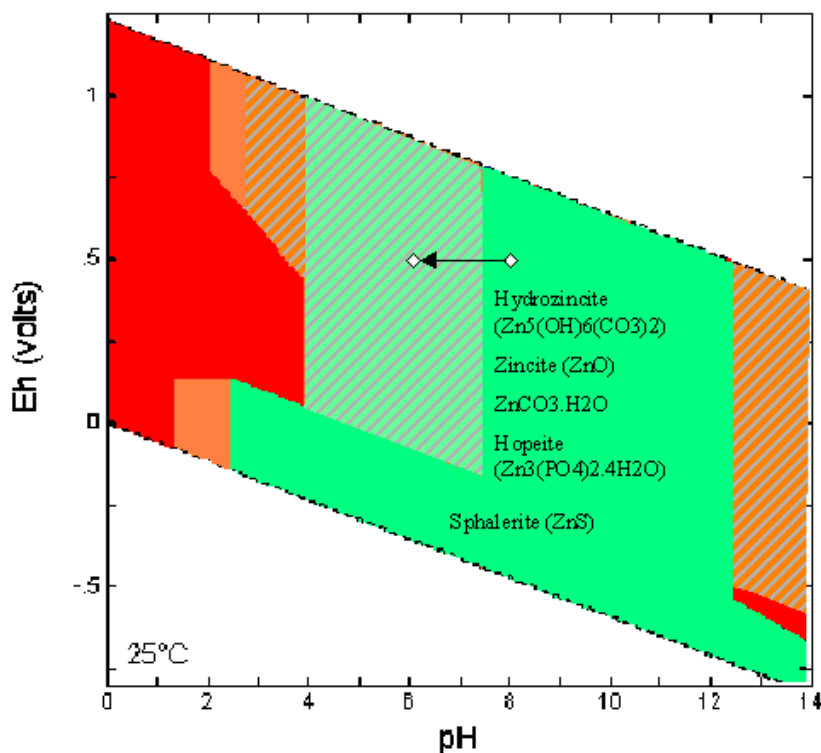
Uit de vastleggingsindicator blijkt dat Zn na 30 jaar waarschijnlijk niet meer hoofdzakelijk wordt vastgelegd door Hydrozincite, maar door adsorptie (Figuur 12). Of de sorptiecapaciteit van de aquifer voldoende is om de vrijkomende hoeveelheid Zn door langzaam van Hydrozincite te kunnen vastleggen tot onder de t-waarde dient dan vervolgens te worden berekend met behulp van de rekenregels.

Stel, uit later onderzoek blijkt dat er gemiddeld 0.3% calciëet in deze bodem aanwezig is. Omdat door het oplossen van calciëet normaal gesproken een hoge pH wordt gehandhaafd (ongeveer pH 8), zal deze buffer het eerste worden aangesproken. De 0.3% calciëet komt overeen met een “extra” buffercapaciteit van ongeveer  $0.3 \times 0.12 \text{ mol/kg} = 0.036 \text{ mol/kg}$ . Voor de drie meter bovenliggende bodem betekent dit een extra buffer van  $4800 \text{ kg} \times 0.036 \text{ mol/kg} = 172.8 \text{ mol H}^+$ . Dit is meer dan voldoende om een zure depositie van  $9.3 \text{ mol H}^+$  te kunnen bufferen. Aangezien dit geen pH verandering tot gevolg heeft, hoeft men in dit geval de stabiliteitsindicator niet eens te gebruiken.

#### *Voorbeeld 2*

De vraag uit voorbeeld 1 had ook anders gesteld kunnen worden, en dat is: na hoeveel jaar zure depositie komt men in de problemzone terecht? In dat geval moet met de vastleggingsindicator worden vastgesteld bij welke pH vastlegging van Zn tot onder de t-waarde niet meer gewaarborgd is. Uitgaande van gelijkblijvende  $E_H$  (0.5 V) is dit ongeveer bij pH 4 (daar komt men in een oranje zone terecht; zie Figuur 12). Uit de stabiliteitsindicator kan men aflezen dat daarvoor een verlies van buffercapaciteit nodig is van  $0.006 \text{ mol/kg}$  (het deel van pH 4 tot pH 7) +  $0.001 \text{ mol/kg}$  (het deel van pH 7 tot pH 8) =  $0.007 \text{ mol/kg}$ . Over het gehele profiel van drie meter komt dit overeen met  $4800 \times 0.007 = 33.6 \text{ mol H}^+$ . Als er geen calciëet aanwezig is, is deze waarde bereikt na  $33.6 \text{ mol H}^+ / 0.31 \text{ mol H}^+ / \text{jr} = 108 \text{ jaar}$ . Indien er wel 0.3 % calciëet aanwezig is, dan is de benodigde buffercapaciteit na  $(172.8 + 33.6) / 0.31 = 665 \text{ jaar}$  uitgeput.

## Zn



Figuur 12 *Effect van de pH verandering van pH 8 naar pH 6.1 uit het voorbeeld. Het blijkt dat Zn niet meer hoofdzakelijk wordt vastgelegd door Hydrozincite, maar door adsorptie. Desondanks geeft de groenkleuring aan dat er nog wel degelijk sprake kan zijn van voldoende vastlegging.*

### 4.5.2 Veranderingen van de redoxpotentiaal

Het risico van veranderingen van de redoxpotentiaal is vooral gelegen in een toename van de redoxtoestand wanneer een verontreiniging als gevolg van reducerende omstandigheden is vastgelegd (bijvoorbeeld in de vorm van metaalsulfides). In theorie hoeft een verhoging van de redoxpotentiaal niet te leiden tot remobilisatie van zware metalen (zie de bijvoorbeeld de vastleggingsindicatoren van Cu en Zn), maar is men er niet altijd zeker van wat een verhoging van de redoxpotentiaal voor gevolgen heeft voor de zuurgraad (bijvoorbeeld door oxidatie van pyriet). Uit een definitiestudie (Tauw, 2000) is gebleken dat de oorzaken van toename van de  $E_H$  vooral zijn gelegen in menselijke ingrepen (bemalingen, onttrekkingen) en aanvoer van nitratrijk grondwater. Voor de beoordeling van de stabiliteit van redoxcondities zal worden uitgegaan van de kans op verstoring van de redoxcondities door menselijke ingrepen en/of toestroom van nitratrijk grondwater, bijvoorbeeld als gevolg van intensieve veehouderij nabij de lokatie (omgevingstoets). Omdat een dergelijke beoordeling kwalitatief van aard is, kan men het volgende beoordelingsschema aanhouden (ongeacht de plaats van een meetpunt in de vastleggingsindicator):

- Het is mogelijk/zeker dat de redoxpotentiaal gaat stijgen: “oranje” (vastlegging is onzeker; omdat een verhoging van de redoxpotentiaal in theorie niet hoeft te leiden tot remobilisatie van zware metalen).
- De redoxcondities blijven stabiel: “groen” (vastlegging is waarschijnlijk).

## 5. REFERENTIES

Allison JD, Brown DS, Novo-gradac KJ. MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.11 databases and version 3.0 user's manual. Environmental Research laboratory, US EPA. Athens, GA, 1991.

Appelo CAJ, Postma D. Geochemistry, Groundwater and Pollution. Balkema, Rotterdam, 1996.

Bethke CM, The Geochemist's Workbench™, version 3.2.1. A users guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gtplot. Hydrogeology Program, University of Illinois, 1998.

Brookins DG. E<sub>H</sub>-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988.

Comans RNJ, Geelhoed PA, 1997, Speciatie van metalen in verontreinigde grond en baggerspecie. Uitloogprocessen en factoren die daarop van invloed zijn. ECN-C-96-084. I.o.v. VROM, SCG en RIZA.

Comans RNJ, Filius JD, van Zomeren A, van der Sloot HA, 2000, Karakterisering organische stof, haalbaarheidsstudie naar genormaliseerde methoden voor de bepaling van de beschikbaarheid en rol van de organische stof in grond, afval- en bouwstoffen m.b.t. verhoging van de uitloging van slecht water-oplosbare verontreinigingen, ECN-C-00-060, i.o.v. NOVEM.

Christensen TH, Bjerg PL., Banwart SA., Jakobsen R., Heron G., Albrechtsen HJ. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. Journal of Contaminant Hydrology 45 (2000), pp 165-241.

Delany JM, Lundeen SR, The LLNL thermochemical database. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-21658, 1990.

De Wit JCM. Proton and metal ion binding to humic substances. Proefschrift Landbouwniversiteit Wageningen, 2002.

Dijkstra JJ, Comans RNJ. Applications of multisurface reactive transport modelling to metal-contaminated soil systems. Submitted.

Dzombak DA, Morel FMM. Surface complexation modeling: Hydrous Ferric Oxide. New York: John Wiley and Sons, 1990.

Garrels RM, Christ CL. Solutions, Minerals and Equilibria. Freeman, Copper & company, San Fransisco, USA, 1965.

Keizer MG, Van Riemsdijk WH, ECOSAT: Equilibrium Calculation Of Speciation And Transport, user manual, version 4, subdepartment of soil science and plant nutrition, Wageningen University and Research Centre, Wageningen, 1998.

Kinniburgh DG, van Riemsdijk WH, Koopal LK, Borkovec M, Benedetti MF, Avena MF. Ion bining to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 151 (1999) 147-166.

Lindberg RD, Runnells DD, Ground water redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to E<sub>H</sub> measurements and geochemical modeling. Science 225 (1984), 925-957.

Lindsay WL. Chemical equilibria in soils. New York: John Wiley and Sons, 1979.



Locher WP, de Bakker H. Bodemkunde van Nederland. Deel 1: Algemene bodemkunde. Tweede druk, Malmberg Den Bosch, 1990.

Meima JA, Comans RNJ. Application of surface complexation/precipitation modeling to contaminant leaching from weathered municipal solid waste incinerator bottom ash. Environ. Sci. Technol. (1998) 32:688-693.

Milne CJ. Measurement and modelling of ion binding by humic substances. Ph. D. Thesis, University of Reading, Reading, 2000.

Osté L. In-situ immobilization of cadmium and zinc in contaminated soils: Fiction or Fixation? Proefschrift Landbouwniversiteit Wageningen, 2001.

Parkhurst DL, Appelo CAJ. User's guide to PHREEQC (version 2)- a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water Resour. Inv. Report 99-4259, Denver CO: U.S. Geol. Surv., 1999.

Petterson C, Ephraim J, Allard B. On the composition and properties of humic substances isolated from deep groundwater and surface waters. Org. Geochem. 1994; 21(5): 443-451.

Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Pergamon Press Ltd, 1966.

RIVM, 2002. Jaaroverzicht luchtkwaliteit 2000. Rapp. nr. 725 301 008, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.

Schipper PNM, Dijkstra JJ, Comans RNJ, 2001(a), Geochemisch onderzoek sandwich-constructie. Een fysisch-chemische benadering naast het bouwstoffenbesluit. Grontmij Advies & Techniek bv, Doc. nr. 13/99015267-2/PS.

Schipper PNM, Dijkstra JJ, Comans RNJ, 2001(b), Kwaliteitsaspecten bij infiltratie van hemelwater. Richtlijnen bovengrondse infiltratievoorzieningen op basis van geochemisch onderzoek. Grontmij Advies & Techniek bv, Doc. nr. 13/99025242/PS.

Steeffel CI, MacQuarrie KTB. Approaches to modeling of reactive transport in porous media. In: Reviews in Mineralogy vol. 34, Reactive transport in porous media, Lichtner, PC; Steeffel, CI; Oelkers, EH (Eds.). Mineralogical Society of America, 1996.

Stumm W, Morgan JJ. Aquatic Chemistry. 3<sup>e</sup> editie, John Wiley and Sons, 1997.

Tauw, 2000. Definitiestudie ten behoeve van een beslissingsondersteunend model voor de vastlegging van zware metalen in de verzadigde zone. Rapp. nr. 3817687, concept. Tauw, Deventer, i.o.v. SKB, Gouda.

## BIJLAGE A GRONDWATERKWALITEITEN

Appelo en Postma, 1996, p. 36, Table 2.5. Average composition of unpolluted freshwater

	g/mol	mg/L		mg/L		mol/L		mol/L	
		min	max	average	min	max	average		
Na+	23	2.3	46	24.15	0.0001	0.002	1.05E-03		
K+	39.1	0.391	7.82	4.1055	0.00001	0.0002	1.05E-04		
Mg++	24.3	1.215	48.6	24.9075	0.00005	0.002	1.03E-03		
Ca++	40.1	2.005	200.5	101.2525	0.00005	0.005	2.53E-03		
Cl-	35.5	1.775	71	36.3875	0.00005	0.002	1.03E-03		
HCO3-	61	0	305	152.5	0	0.005	2.50E-03		
SO4--	96.1	0.961	480.5	240.7305	0.00001	0.005	2.51E-03		
NO3-N	14	0.014	2.8	1.407	0.000001	0.0002	1.01E-04		
Si	28.1	0.0562	28.1	14.0781	0.000002	0.001	5.01E-04		
Fe2+	55.8	0	27.9	13.95	0	0.0005	2.50E-04		
P-total	31	0	0.62	0.31	0	0.00002	1.00E-05		

Appelo en Postma, 1996, p.2, composition groundwater Veluwe area (n=30); depth: 1.5-92 m; average 46 m

	g/mol	mg/L		mg/L		mol/L		mol/L	
		min	max	average	min	max	average		
Na+	23	3.68	8.28	6.9	0.00016	0.00036	3.00E-04		
K+	39.1	0.7038	1.5249	0.9775	0.000018	0.000039	2.50E-05		
Mg++	24.3	0.486	4.86	2.1627	0.00002	0.0002	8.90E-05		
Ca++	40.1	0.401	60.15	19.649	0.00001	0.0015	4.90E-04		
NH4+-N	14	0.07	0.07	0.07	0.000005	0.000005	5.00E-06		
Cl-	35.5	6.745	15.975	10.65	0.00019	0.00045	3.00E-04		
HCO3-	61	0	219.6	63.44	0	0.0036	1.04E-03		
SO4--	96.1	0.961	58.621	14.415	0.00001	0.00061	1.50E-04		
NO3--N	14	0.028	5.74	0.882	0.000002	0.00041	6.30E-05		

**\* RIVM rapport van Drecht et al., nr 714801005;**

Gemiddeld grondwater ondiep (<15 m) en diep (15-30 m).

Meest complete gegevens. Er zijn verschillende klassen gemaakt (zeeklei, zandgrond etc). Alleen standaarddeviaties gerapporteerd.

**Locher en de Bakker, Bodemkunde van Nederland, 1990; tabel op p. 363:**

Is voorloper RIVM rapportage. De gerapporteerde gemiddelden zijn als volgt:

zoet (< 200 mg/L Cl), ondiep (< 10 m) grondwater

	Natuur		Cultuur					ongewogen gemiddelde	
	zand	zand	hoogveen	laagveen	rivierklei	zeeklei		sd (%)	
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L			
pH	5.8	6.3	5.7	6.9	7	7.1	pH	<b>6.47</b>	10
Na	5.2E-04	1.2E-03	7.8E-04	2.1E-03	1.4E-03	3.5E-03	Na	<b>1.6E-03</b>	68
K	6.1E-05	2.3E-04	9.0E-05	1.1E-04	1.6E-04	5.9E-04	K	<b>2.1E-04</b>	95
Mg	1.6E-04	3.7E-04	3.7E-04	4.1E-04	5.3E-04	1.4E-03	Mg	<b>5.4E-04</b>	81
Ca	5.2E-04	1.5E-03	6.2E-04	2.1E-03	2.7E-03	3.3E-03	Ca	<b>1.8E-03</b>	62
NH4-N	2.9E-05	1.4E-04	2.7E-04	4.4E-04	2.3E-04	1.0E-03	NH4-N	<b>3.5E-04</b>	99
NO3-N	1.6E-04	4.3E-04	1.5E-04	7.1E-06	8.6E-05	7.1E-06	NO3-N	<b>1.4E-04</b>	112
HCO3-	6.6E-04	2.2E-03	1.5E-03	5.3E-03	5.2E-03	1.0E-02	HCO3-	<b>4.2E-03</b>	84
Cl	6.8E-04	1.4E-03	9.3E-04	1.6E-03	1.7E-03	3.3E-03	Cl	<b>1.6E-03</b>	57
SO4--	4.2E-04	<b>7.9E-04</b>	3.9E-04	<b>1.8E-04</b>	6.3E-04	4.6E-04	SO4--	<b>4.8E-04</b>	45
P-tot	6.5E-06	9.7E-06	3.2E-06	1.9E-05	1.9E-05	5.5E-05	P-tot	<b>1.9E-05</b>	100

## BIJLAGE B KEUZE ACHTERGRONDCONCENTRATIES

### Keuzes voor berekeningen stabiliteitsdiagrammen/adsorptie voor de standaard situatie:

De meeste gegevens van hoofdelementen komen uit Locher en de Bakker (1990), tabel p. 363; naar van Duijvenbooden ea 1985, Beugelink ea 1985 gemiddelden 1970-1985 van zoet grondwater (Cl<200 mg/L) op -10 m -mv  
Voor alle concentraties geldt dat activiteitscoëfficiënten = 1

component	activiteit	log act	Indicatieve ranges voor bepaling van oranje zones:				bron
			groen min	log min	rood max	log max	
SO4--	5.00E-04	-3.301	5.00E-05	-4.301	5.00E-03	-2.301	L&B
CO3--	5.00E-03	-2.301	5.00E-04	-3.301	5.00E-02	-1.301	L&B
Cl-	1.50E-03	-2.824					L&B
Na+	1.50E-03	-2.824					
Temp	25						
Ca++	2.00E-03	-2.699					L&B
PO4--	2.00E-05	-4.699	1.00E-06	-6.000	1.00E-04	-4.000	L&B
Fe+++	1.00E-06	-6.000					Brookins (default waarden)
Al+++	1.00E-04	-4.000					Brookins (default waarden)
Mn+++	1.00E-06	-6.000					Brookins (default waarden)

### Activiteiten in diagrammen van zware metalen:

	t-waarde	log (t-waarde)
As	4.67E-07	-6.330
Cd	2.85E-08	-7.546
Cr	2.98E-07	-6.526
Cu	7.09E-07	-6.150
Pb	2.17E-07	-6.663
Mo	1.59E-06	-5.799
Ni	7.67E-07	-6.115
Zn	6.61E-06	-5.180

### Sorptieberekeningen - 'arme' aquifer (voor groen gebied) afleiding aquifersamenstelling: zie streefgrenswaarden.xls

	default%	berekenings%	
DOC			10 mg/L
OM als gloeiverlies lutum	0.4 1	0.4 1	4 g/kg 10 g/kg
Fe-oxide (goethiet)	0.1	0.1	1 g/kg
Al-oxide (gibbsiet)	0.1	0.1	1 g/kg
<b>Fe+Al</b>	<b>0.2</b>	<b>0.2</b>	<b>2 g/kg</b>

### Omrekening Ecosat: opp in kg/L L/S **0.1875** L pw /kg soil

2.00E-05 kg/L	DOM = 2 DOC; 20 mg/L; 100% reactief
<b>1.07E-02 kg/L</b>	Gecorrigeerd voor 50% reactief
<b>5.33E-02 kg/L</b>	CEC : Appelo p 149; 0.7 mol/kg
5.33E-03 kg/L	M Fe 4.99E-02
5.33E-03 kg/L	M Al 6.84E-02
<b>1.07E-02 kg/L</b>	M OH 3.55E-01

## BIJLAGE C    SAMENSTELLINGSGEGEVENS VAN ENKELE BELANGRIJKE VERONTREINIGDE LOKATIES

### Lokatie Budel (zandige aquifer)

diepte	10-20 m		25-100 m	
	min	max	min	max
OM (gloeiverlies) g/kg	5	20	5	60
lutum g/kg	10	36	5	430
calciet	4	6.2	4	6.3
Fe (g/kg)	1.4	2.7	1.1	6
Al	1.5	1.5	0.7	1.3
Mn	0.015	0.028	0.012	0.12
grondwaterkwaliteiten				
DOC mg/L	3	3	3	3
SO4-- mg/L				
HCO3- mg/L				

### Lokatie Wenum

diepte	0-1m		3.5-4 m		6.5-7 m		14.8-15.2 m	
	min	max	min	max	min	max	min	max
OM (gloeiverlies) g/kg	9	30	1	150	57	57	18	18
lutum g/kg	6	29	2.5	2.5	32	32		
calciet	2	7	4	5	6	6		
Fe	2.4	4.25						
Al	2.75	3.5						
Mn								
grondwaterkwaliteiten								
DOC mg/L	15	30	16	25	7.1	89	5.2	8.4
SO4-- mg/L	6.3	46	5.7	16	2.4	68	2	27
HCO3- meq/L	1.7		1.8		2.7		2.5	
Ca mg/L			39		50		76	

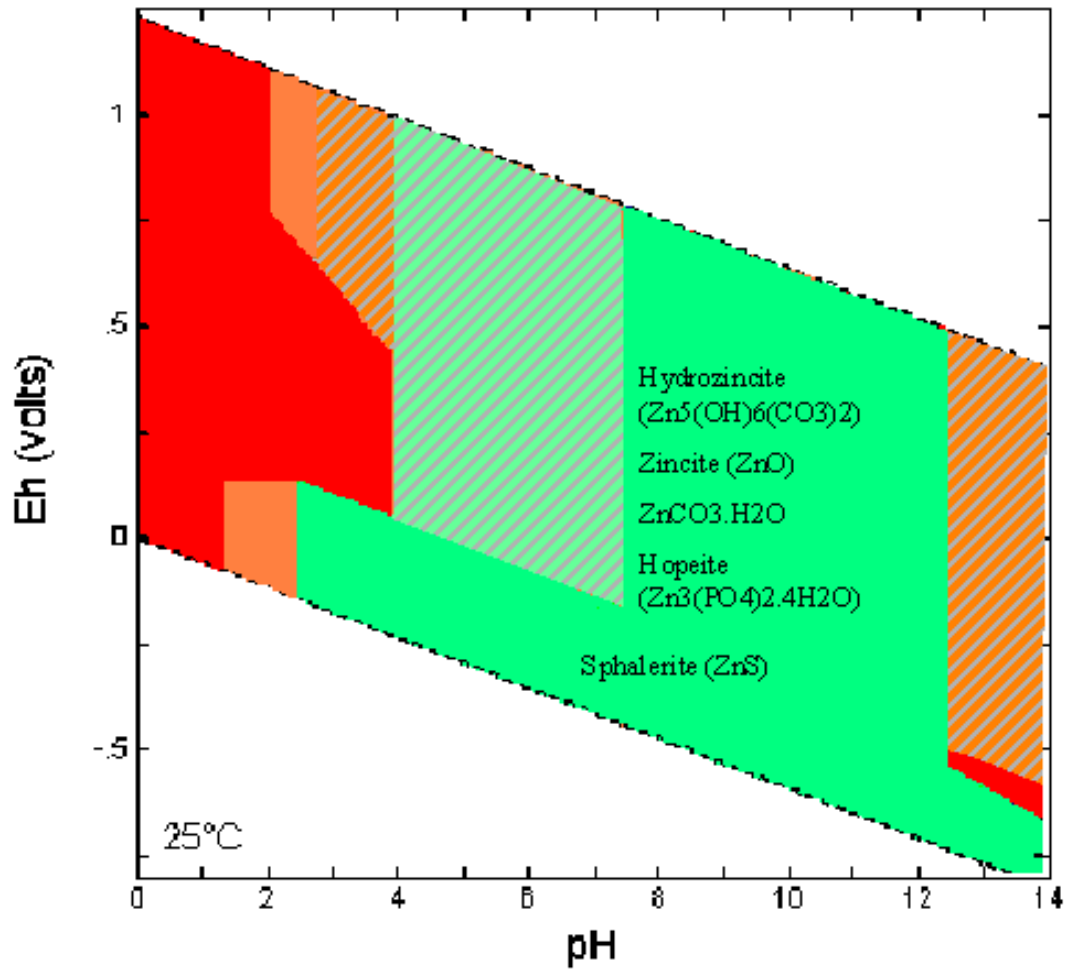
### Lokatie Mook

diepte	22-22.5	38.75-39.5	59-59.5
OM (gloeiverlies) g/kg	1	1	6
lutum g/kg			
calciet			
Fe g/kg	3.2	2.8	14
Al			
Mn			
grondwaterkwaliteiten			
DOC mg/L			
SO4-- mg/L	38	6.2	3.4
HCO3- meq/L	0.1	1.2	
Ca mg/L	500	90	

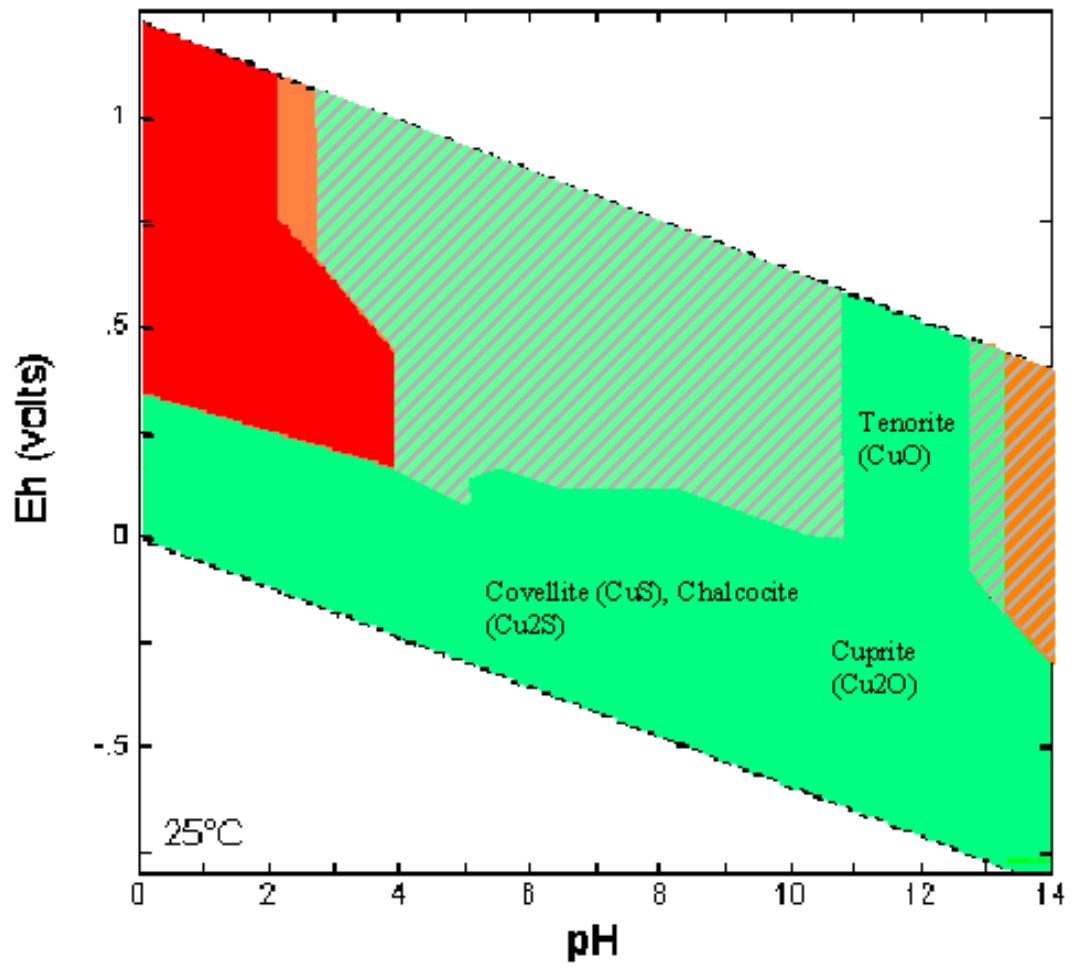
## BIJLAGE D VASTLEGGINGSINDICATOREN

D.1 Zink

Zn

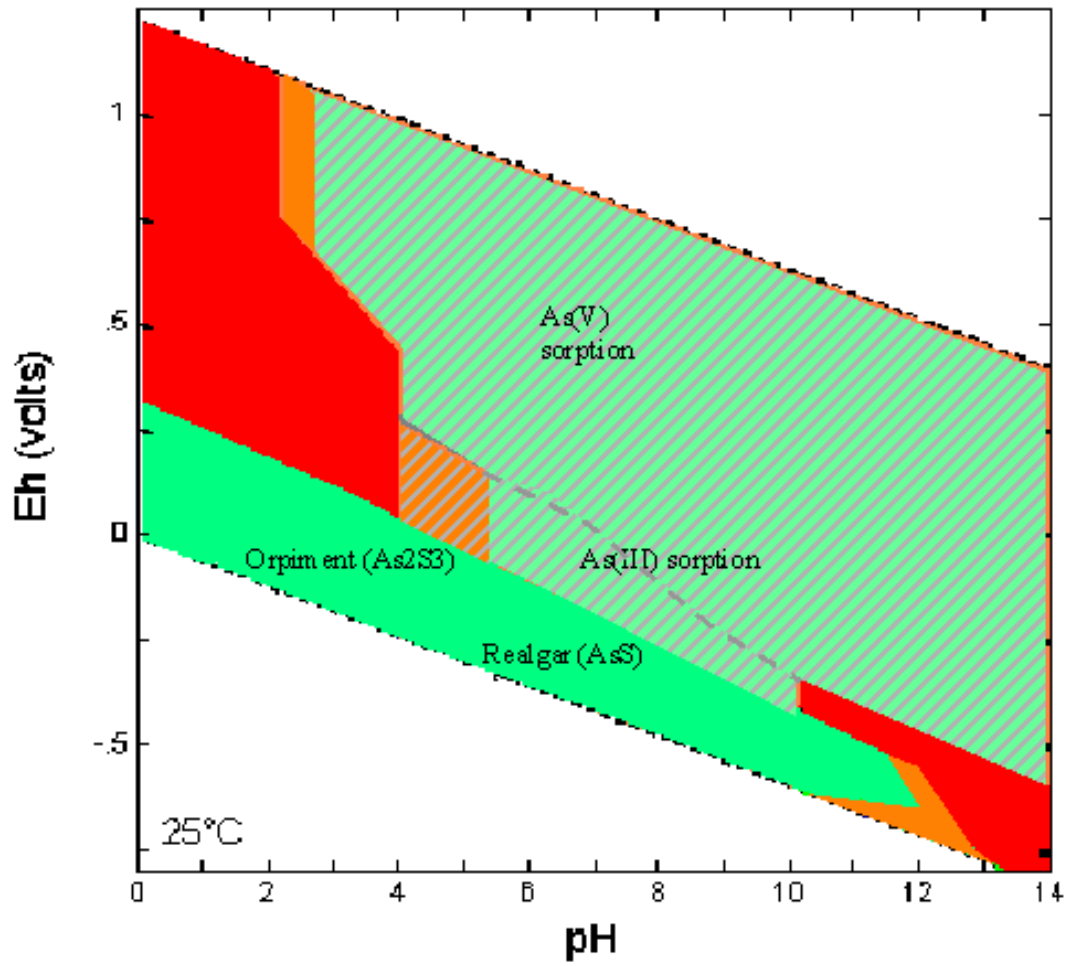


# Cu



D.3 Arseen

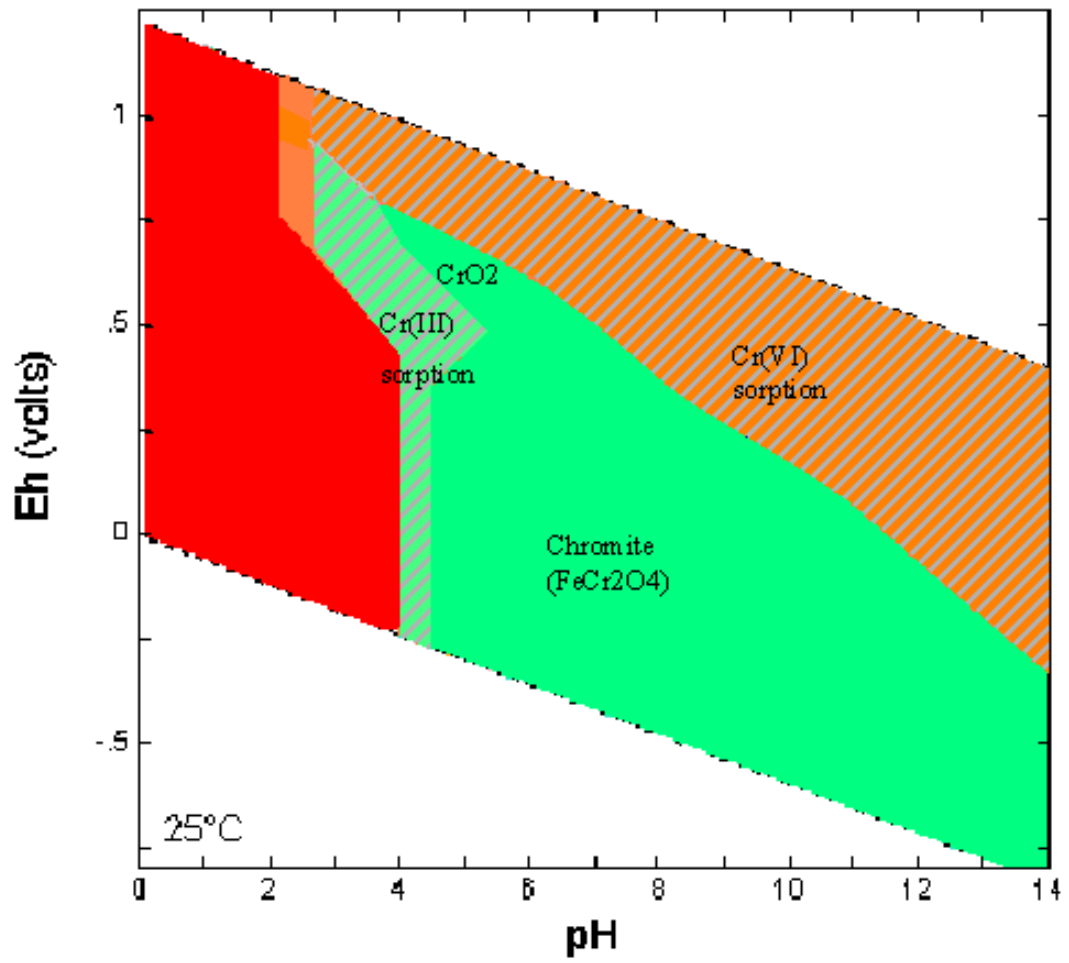
As





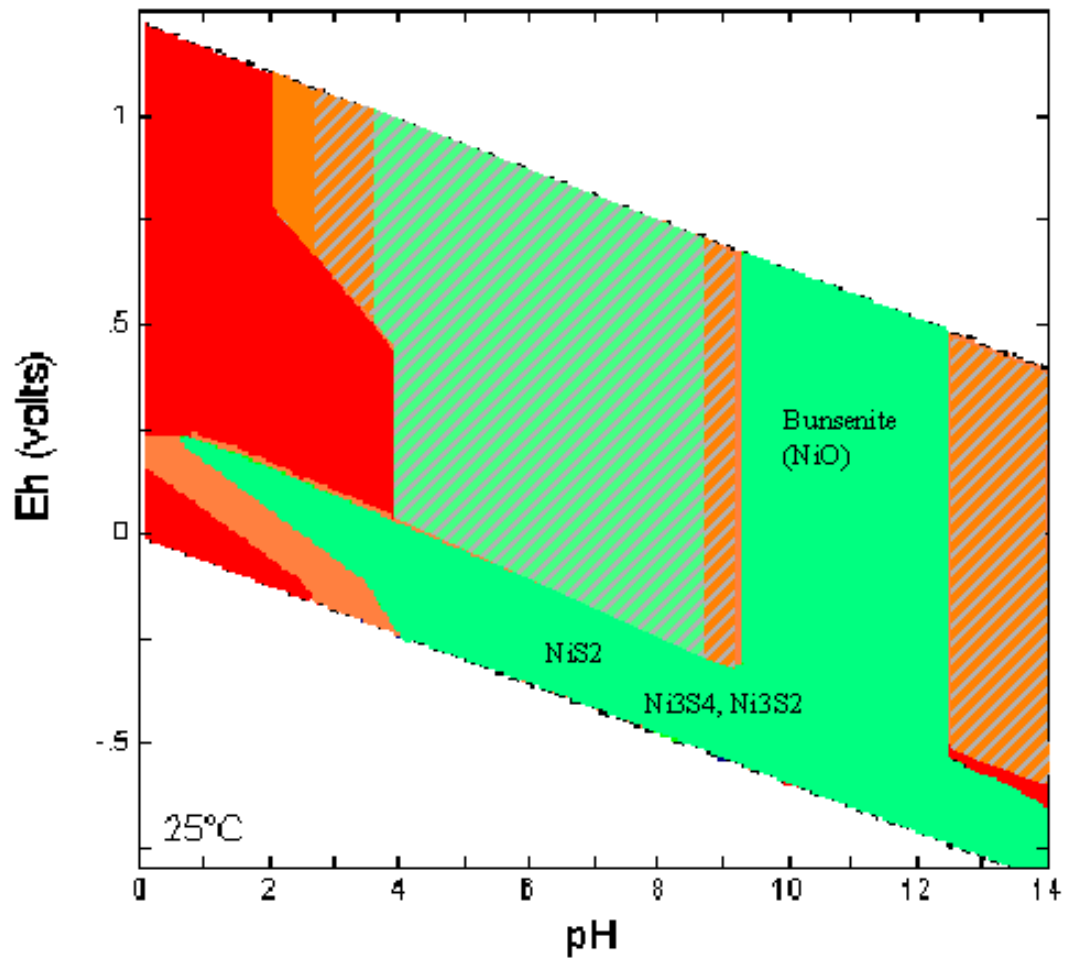
D.4 Chromium

Cr



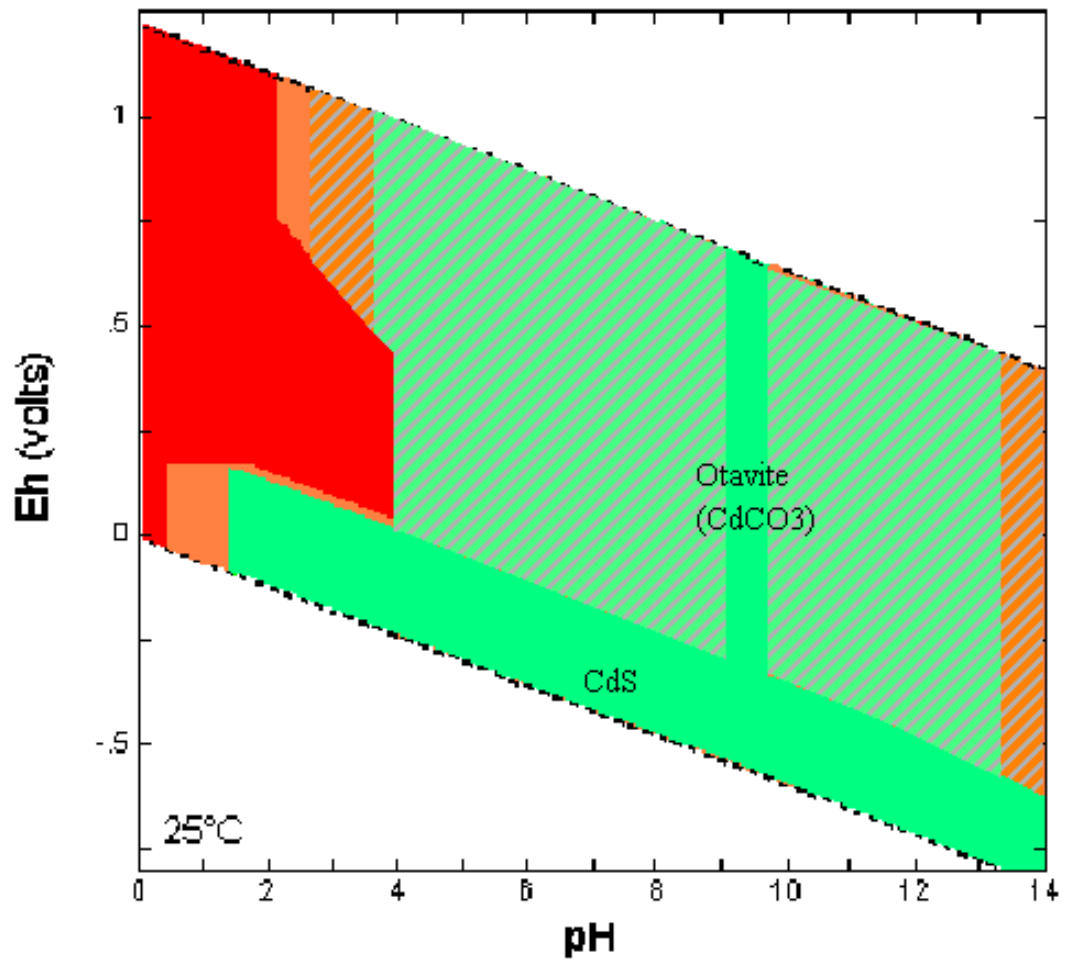
D.5 Nikkel

Ni



D.6 Cadmium

Cd



BIJLAGE E PH- EN STOF AFHANKELIJKE COEFFICIENTEN OM  
BINDINGSCAPACITEIT TE BEREKENEN

E.1 metaalkationen

pH	Zn			Cu			Cd			Ni		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
3.5	0.02	-	0.44	-	-	4.89	-	-	0.01	-	-	0.07
4	0.21	-	2.73	0.02	-	20.58	-	-	0.04	0.02	-	0.41
4.5	0.32	-	7.11	0.03	0.03	45.59	-	-	0.11	0.03	-	1.05
5	0.32	0.04	12.66	0.03	0.31	74.40	-	-	0.21	0.03	-	1.90
5.5	0.31	0.32	19.00	0.03	2.23	99.76	-	-	0.35	0.03	0.01	2.82
6	0.29	1.45	24.52	0.02	8.11	114.21	-	-	0.54	0.02	0.03	3.17
6.5	0.26	4.14	28.29	0.01	25.87	116.14	-	0.01	0.78	0.01	0.06	2.37
7	0.22	16.42	30.67	-	60.56	110.99	-	0.03	1.12	-	0.10	1.37
7.5	0.15	53.56	30.98	-	93.50	106.66	-	0.10	1.53	-	0.22	0.76
8	0.06	77.71	27.88	-	108.97	106.46	-	0.23	1.85	-	0.32	0.45
8.5	0.01	55.26	23.90	-	101.83	108.61	-	0.24	1.99	-	0.22	0.29
9	-	19.66	21.57	-	71.85	109.28	-	0.22	2.02	-	0.11	0.20
9.5	-	6.92	20.36	-	36.99	106.25	-	0.28	2.07	-	0.06	0.14
10	-	4.04	19.89	-	16.97	99.43	-	0.44	2.27	-	0.05	0.11
10.5	-	2.99	19.13	-	6.52	81.51	-	0.75	2.63	-	0.06	0.10
11	-	1.37	14.89	-	1.30	48.20	-	1.16	2.92	-	0.08	0.10
11.5	-	0.19	8.57	-	0.09	20.74	-	1.01	2.45	-	0.08	0.09
12	-	0.01	3.91	-	-	7.04	-	0.26	1.09	-	0.01	0.03
12.5	-	-	1.46	-	-	1.95	-	0.03	0.32	-	-	0.01
13	-	-	0.46	-	-	0.46	-	-	0.08	-	-	-
13.5	-	-	0.14	-	-	0.11	-	-	0.02	-	-	-

## E.2 Redoxgevoelige elementen en oxyanionen

pH	AsO3			AsO4			Cr+++			CrO4		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
3.5	-	0.01	-	-	0.86	-	-	-	51.04	-	-	-
4	-	0.03	-	-	0.98	-	-	0.32	127.15	-	-	-
4.5	-	0.07	-	-	0.95	-	-	2.95	173.16	-	-	-
5	-	0.18	-	-	0.90	-	-	4.66	195.00	-	-	-
5.5	-	0.40	-	-	0.84	-	-	4.84	202.76	-	-	-
6	-	0.86	-	-	0.81	-	-	4.86	198.00	-	-	-
6.5	-	1.82	-	-	0.92	-	-	4.86	182.49	-	-	-
7	-	3.92	-	-	1.65	-	-	4.86	161.04	-	0.01	-
7.5	-	7.96	-	-	4.58	-	-	4.86	138.81	-	0.02	-
8	-	11.58	-	-	13.48	-	-	4.86	117.59	-	0.02	-
8.5	-	9.38	-	-	33.48	-	-	4.85	95.92	-	0.03	-
9	-	4.48	-	-	52.25	-	-	4.84	72.28	-	0.04	-
9.5	-	1.29	-	-	59.88	-	-	4.76	48.13	-	0.03	-
10	-	0.23	-	-	61.07	-	-	4.33	27.40	-	0.01	-
10.5	-	0.03	-	-	59.90	-	-	2.26	13.00	-	-	-
11	-	-	-	-	57.30	-	-	0.29	5.12	-	-	-
11.5	-	-	-	-	51.77	-	-	0.02	1.75	-	-	-
12	-	-	-	-	40.93	-	-	-	0.55	-	-	-
12.5	-	-	-	-	23.58	-	-	-	0.17	-	-	-
13	-	-	-	-	6.25	-	-	-	0.06	-	-	-
13.5	-	-	-	-	0.69	-	-	-	0.02	-	-	-