

SV-064

In-situ metaalprecipitatie

Beheersing van mobiele zinkverontreiniging in de bodem
met behulp van ISMP

Eindrapport

ir. M. Pruijn, dr. ir. E. ten Brummeler, (A&G Milieutechniek)
dr. ir. E. Temminghoff (Wageningen Universiteit)
ing. B.M.L. Gerards (ARCADIS)
ir. G. Janssen

augustus 2003

Gouda, SKB

Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem

Auteursrechten

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze opgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van SKB.

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"In-situ metaalprecipitatie- Beheersing van mobiele zinkverontreiniging in de bodem met behulp van ISMP", augustus 2003, SKB, Gouda."

Aansprakelijkheid

SKB en degenen die aan deze publicatie hebben meegewerkt, hebben een zo groot mogelijke zorgvuldigheid betracht bij het samenstellen van deze uitgave. Nochtans moet de mogelijkheid niet worden uitgesloten dat er toch fouten en onvolledigheden in deze uitgave voorkomen. Ieder gebruik van deze uitgave en gegevens daaruit is geheel voor eigen risico van de gebruiker en SKB sluit, mede ten behoeve van al degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt, iedere aansprakelijkheid uit voor schade die mocht voortvloeien uit het gebruik van deze uitgave en de daarin opgenomen gegevens, tenzij de schade mocht voortvloeien uit opzet of grove schuld zijdens SKB en/of degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt.

Copyrights

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording and/or otherwise, without the prior written permission of SKB.

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"In-situ metal precipitation - Applicability of ISMP for mobile zinc contaminations of groundwater", August 2003, SKB, Gouda, The Netherlands."

Liability

SKB and all contributors to this publication have taken every possible care by the preparation of this publication. However, it can not be guaranteed that this publication is complete and/or free of faults. The use of this publication and data from this publication is entirely for the user's own risk and SKB hereby excludes any and all liability for any and all damage which may result from the use of this publication or data from this publication, except insofar as this damage is a result of intentional fault or gross negligence of SKB and/or the contributors.

Titel rapport

In-situ metaalprecipitatie
Beheersing van mobiele zinkverontreiniging in de bodem
met behulp van ISMP

Eindrapport

SKB rapportnummer

SV-064

Project rapportnummer

SV-064

Auteur(s)

ir. M. Pruijn, dr. ir. E. ten Brummeler,
ir. G. Janssen, dr. ir. E. Temminghoff,
ing. B.M.L. Gerards

Aantal bladzijden

Rapport: 47

Aantal

Bijlagen: 5

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

A&G Milieutechniek (ir. M. Pruijn en dr. ir. E. ten Brummeler)
ARCADIS (ing. B. Gerards en ing. D. Leeferink)
Metaalbewerkingsbedrijf
Wageningen Universiteit (dr. ir. E. Temminghoff)

Begeleidingscommissie

Bioclear (ir. N. van Ras)
FME (drs. E. Alders)
RUG (dr. J.C. Gottschal)
TNO-MEP (ir. E. Mulder)

Uitgever

SKB, Gouda

Samenvatting

Dit rapport beschrijft het resultaat van het project 'In-situ metaalprecipitatie'. Er is onderzoek verricht naar de toepasbaarheid voor het precipiteren (vastleggen) van een mobiele zinkverontreiniging uit het grondwater aan de bodemdeeltjes. Uit literatuuronderzoek bleek, dat de precipitatietechniek met behulp van sulfaatreductie het best zou kunnen werken om zink uit het grondwater te verwijderen. Aan de hand van laboratoriumexperimenten is dat nader onderzocht. Uit deze experimenten bleek dat met behulp van sulfaatreductie, gestimuleerd door melasse en nutriënten, meer dan 99% van de zinkconcentratie werd geprecipiteerd aan bodemdeeltjes. Vervolgens is deze techniek met een pilotproef in de praktijk gebracht. Uit de pilotproef blijkt, dat deze techniek in de praktijk toepasbaar is. Bij de pilotproef zijn vergelijkbare resultaten behaald als tijdens de laboratoriumexperimenten. Lokaal werd ook meer dan 99% van de zinkconcentratie verwijderd en vastgelegd aan bodemdeeltjes.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

grondwater, in-situ, precipitatie, zink, zware metalen

Vrije trefwoorden:

Titel project

In-situ metaalprecipitatie

Projectleiding

ARCADIS (ing. J.D.B. Leeferink, (055
5815626)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

SKB, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title

In-situ metalprecipitation
Applicability of ISMP for mobile zinc contaminations
of groundwater
Final report

SKB report number

SV-064

Project report number

Sv-064

Author(s)

ir. M. Pruijn, dr. ir. E. ten Brummeler,
ir. G. Janssen, dr. ir. E. Temminghoff,
ing. B.M.L. Gerards

Number of pages

Report: 47

Number of

Appendices: 5

Executive organisation(s) (Consortium)

A&G Milieutechniek (ir. M. Pruijn en dr. ir. E. ten Brummeler)
ARCADIS (ing. B. Gerards en ing. D. Leeferink)
Metaalbewerkingsbedrijf
Wageningen Universiteit (dr. ir. E. Temminghoff)

Begeleidingscommissie

Bioclear (ir. N. van Ras)
FME (drs. E. Alders)
RUG (dr. J.C. Gottschal)
TNO-MEP (ir. E. Mulder)

Publisher

SKB, Gouda

Abstract

This report describes the results of the 'In-situ metal precipitation' project. Research was carried out into the applicability of precipitating (depositing) mobile zinc contamination from groundwater onto soil particles. Literature research proved that the best way to remove zinc from groundwater using the precipitation technique would be to use sulphate reduction. This was further examined on the basis of laboratory research. These experiments revealed that using sulphate reduction, stimulated by molasses and nutrients over 99% of the zinc concentration was precipitated to soil particles. This technique was then put into practice in a pilot. The pilot showed that this technique can be used in practice. Results comparable to those of the laboratory tests were achieved during the pilot. In some places even more than 99% of the zinc concentration was removed and deposited on soil particles.

Keywords**Controlled terms:**

groundwater, heavy metals, in-situ, precipitation, zinc

Uncontrolled terms:

Project title

In-situ metalprecipitation

Projectmanagement

ARCADIS (ing. J.D.B. Leeferink, (055
5815626)

This report can be obtained by: SKB, PO Box 420, 2800 AK Gouda, The Netherlands
Netherlands Centre for Soil Quality Management and Knowledge Transfer (SKB)

VOORWOORD

Dit rapport beschrijft het onderzoek: "Beheersing van mobiele zinkverontreiniging in de bodem met behulp van in-situ metaalprecipitatie" en is uitgevoerd in het kader van het SKB-project SV-064. Het betreft hierbij een uitgebreid onderzoek bestaande uit een literatuuronderzoek, een omvangrijk laboratoriumonderzoek en de uiteindelijke veldproef.

Graag willen we een rapport presenteren dat prettig leesbaar is. We hebben er voor gekozen om het rapport daarom beknopt te houden. De drie verschillende deelonderzoeken die aan de basis liggen van dit rapport zijn samengevat en van de bevindingen is een synthese gemaakt. Mocht u specifiek geïnteresseerd zijn in één van deze deelonderzoeken, dan vindt u in de bijlage een cd-rom waarop de volledige rapportages van de deelonderzoeken zijn weergegeven.

Het project is tot stand gekomen dankzij de medefinanciering van SKB en een metaalbewerkingsbedrijf. Naast de financiële inspanning heeft ook de constructieve bijdrage van deze donoren geleid tot het eindresultaat. Namens SKB hebben eerst Peter van Mullekom en later Elze-Lia Visser-Westerweele het project begeleid.

De consortiumpartners hebben het werk uitgevoerd en bovendien een financiële bijdrage geleverd. Erwin Temminghoff (Wageningen Universiteit), Dieter Leeferink en Bram Gerards (ARCADIS) en Erik ten Brummeler (A&G Milieutechniek) hebben namens hun werkgever deelgenomen in het consortium. Verder is er in het project meegewerkt door Gijs Janssen (Wageningen Universiteit). Omdat het project een relatief behoorlijke wetenschappelijke zwaarte heeft, kozen we ervoor om het project op belangrijke momenten door een begeleidingscommissie te laten ondersteunen.

Jan Gottschal (RUG), Evert Mulder (TNO-MEP) en Eddie Alders (FME) droegen bij aan de discussies over de resultaten van het onderzoek en het tussentijds verbeteren van de proefopzet. Vanuit Bioclear heeft Niels van Ras de plaats van Jan Gottschal ingenomen bij het becommentariëren van dit eindrapport. Het vertalen van de deelresultaten tot het voorliggende rapport is een kunst op zich. Bram Gerards van ARCADIS heeft daarvoor gezorgd.

Als penvoerder van het consortium wil ik iedereen die heeft meegewerkt hartelijk danken. We mogen trots zijn op het resultaat en wensen dan ook alle deelnemende partijen veel succes met het benutten van de ontwikkelde kennis.

Marc Pruijn
Penvoerder Consortium In-Situ Metaal Precipitatie

Augustus, 2003

INHOUD

		SAMENVATTING.....	VI
		SUMMARY.....	VIII
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
Hoofdstuk	2	LITERATUURONDERZOEK ISMP	2
	2.1	In-situ metaal precipitatie (ISMP)	2
	2.2	Metaalsulfide precipitatie	5
	2.2.1	Bodemchemische aspecten	5
	2.2.2	Bodembioologische aspecten	6
	2.3	Conclusies en aanbevelingen	7
Hoofdstuk	3	LABORATORIUMONDERZOEK	9
	3.1	Inleiding.....	9
	3.2	Bodemkarakterisering	9
	3.2.1	Grondanalyses.....	9
	3.2.2	Grondwateranalyses	10
	3.2.3	Samenstelling melasse	12
	3.2.4	Conclusies	13
	3.3	Schudexperimenten	13
	3.3.1	Fase 1 schudexperimenten.....	13
	3.3.2	Fase 2 schudexperimenten.....	15
	3.3.3	Resultaten en conclusies schudexperimenten	15
	3.3.4	Opmerkingen	17
	3.4	Kolomexperimenten	17
	3.4.1	Uitvoering kolomexperimenten.....	18
	3.4.2	Resultaten kolomexperimenten.....	20
	3.4.3	Conclusies kolomexperimenten	23
	3.5	Conclusies en aanbevelingen laboratoriumonderzoek.....	23
Hoofdstuk	4	UITVOERING PILOTPROEF ISMP	25
	4.1	Inleiding.....	25
	4.2	Uitvoering pilotproef	25
	4.2.1	Ontwerp pilotproef.....	25
	4.2.2	Hulpstoffenreceptuur.....	27
	4.2.3	Monitoringsprogramma	28
	4.3	Resultaten pilotproef	29
	4.3.1	Nulmonitoring.....	29
	4.3.2	Resultaten periode 1: Vastlegging van zink	29
	4.3.3	Resultaten periode 2: Irreversibiliteit zinkprecipitatie	33
	4.4	Conclusies pilotonderzoek	34
Hoofdstuk	5	EINDCONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	36
	5.1	Conclusies	36
	5.2	Aanbevelingen	38

Hoofdstuk	6	TOEPASSING ISMP IN DE PRAKTIJK.....	39
	6.1	Algemeen.....	39
	6.2	ISMP als full-scale saneringstechniek voor de pilotlocatie.....	39
	6.3	Stappenplan voor aanpak zinkverontreiniging in grondwater.....	41
	6.4	Welke metalen kunnen met ISMP worden aangepakt?	43
		LITERATUUR	45
Bijlage	A	SCHEMA MET SCHUDEXPERIMENTEN	
Bijlage	B	ANALYSECERTIFICATEN GRONDWATER NUL- EN EINDMONITORING	
Bijlage	C	RESULTATEN GRONDWATERANALYSES PILOTPROEF	
Bijlage	D	SAMENSTELLING VOEDINGSOPLOSSING	
Bijlage	E	DEELRAPPORTEN	

SAMENVATTING

In-situ metaalprecipitatie

In 1992 heeft er zich op een fabrieksterrein een calamiteit met zuren voorgedaan, waardoor grote hoeveelheden zuur in de reeds sterk, met zink, verontreinigde bodem van het fabrieksterrein terecht zijn gekomen. Hierdoor is een mobiele zinkverontreiniging in het grondwater ontstaan.

Het conventionele 'Pump & Treat'-systeem op de betreffende locatie blijkt inefficiënt bij het verwijderen van de zinkverontreiniging uit het grondwater vanwege het oppompen van relatief grote hoeveelheden grondwater met een relatief lage concentratie aan verontreiniging.

Daarop is een consortium opgericht, dat in opdracht van SKB, een onderzoek uit heeft gevoerd, met als doelstelling te onderzoeken of in-situ metaal precipitatie (ISMP) een (kosten)effectievere saneringsmethode is, om de mobiele zinkverontreiniging te verwijderen. Het betreft hierbij een uitgebreid onderzoek bestaande uit een literatuuronderzoek, een omvangrijk laboratoriumonderzoek en een pilotproef. Na het uitvoeren van het laboratoriumonderzoek, is een go/no go moment ingebouwd, om te besluiten of er voldoende basis was voor het uitvoeren van de pilotfase. In deze fase is ISMP in het veld getest met de kennis die tijdens het literatuur- en het laboratoriumonderzoek is vergaard.

Op basis van literatuuronderzoek wordt geconcludeerd dat door middel van biologische reductie van sulfaat in de bodem, gestimuleerd door melasse-injectie, sulfide wordt gevormd en met de zinkionen kan neerslaan (precipiteren) onder vorming van het slecht oplosbare zinksulfide. Sulfiden van zware metalen zijn namelijk zeer slecht oplosbaar. Dit betekent dat zoveel metaalsulfide kan worden geprecipiteerd, dat de resterende metaalconcentratie in het grondwater lager kan komen te liggen dan de 'achtergrondwaarde' voor het betreffende metaal. Dit vormt de basis voor het concept om mobiele zinkverontreiniging aan te pakken door middel van in-situ (ter plaatse) metaalprecipitatie (ISMP).

Een aantal laboratoriumexperimenten moest uitwijzen of en hoe de bodem van de locatie 'gemanipuleerd' kon worden, waardoor optimale condities ontstonden voor metaalsulfideprecipitatie. Hiervoor zijn in het laboratorium schud- en kolomproeven uitgevoerd.

Uit deze laboratoriumexperimenten blijkt dat ISMP werkt, echter met alleen melasse als koolstofbron slechts in beperkte mate. Hoewel in de bodem van nature al sulfaatreducerende bacteriën aanwezig zijn, werd pas echt succes geboekt, nadat geënt werd met slib en/of een voedingsoplossing toegediend werd. De toediening van een hulpstoffenreceptuur bestaande uit melasse, sulfaat en een voedingsoplossing is voor de bodem van de onderzoekslocatie voldoende om biologische sulfaatreductie te bewerkstelligen. Het toevoegen van slib met sulfaatreducerende bacteriën kan het proces aanzienlijk versnellen. Het gevormde sulfide vormt vervolgens met het opgeloste zink zinksulfide-neerslagen die zich vervolgens vasthechten aan de bodemdeeltjes. De oorspronkelijke zinkconcentratie (30.000 µg/l), die de interventiewaarde ruim 37 maal overschrijdt, kon verlaagd worden tot zelfs beneden de streefwaarde voor grondwater (< 65 µg/l). Dat betekent dat de zinkconcentratie in het grondwater met meer dan 99% afneemt.

Complicatie bij de toepassing van ISMP op de onderzoekslocatie is het aërobe (zuurstofrijke) milieu van het grondwater. In dit milieu kunnen sulfaatreducerende bacteriën niet geactiveerd worden of actief blijven. Dat betekent, dat de melasse-injecties gecontinueerd zouden moeten worden. Zo niet, dan kunnen geprecipiteerde metalen onder invloed van een continue toevoer van zuurstofrijk grondwater na verloop van tijd weer in oplossing gaan.

Daarentegen kan worden vermeld dat het eenmaal gevormde sulfaatreducerende systeem niet gevoelig is voor kortstondige oxiderende periodes.

Naar aanleiding van de succesvolle resultaten bij het laboratoriumonderzoek is een pilotproef gestart om de bevindingen uit het literatuur- en laboratoriumonderzoek in de praktijk te testen. Tijdens de pilotproef is onder veldcondities de werking van ISMP onderzocht. Daarbij is een hulpstoffendosering gebruikt, bestaande uit melasse, natriumsulfaat en specifieke nutriënten. De hoeveelheden van de verschillende stoffen zijn afgeleid van de dosering die bij de laboratorium-experimenten is gehanteerd.

De pilotproef is uitgevoerd als een zogenaamde Pull-Push-Pull (P3)-proef. De proef is verdeeld over twee periodes: de eerste periode, waarin de mate van vastlegging van zink (door het ISMP-proces) is onderzocht na injectie van de hulpstoffen en een tweede periode, waarin de irreversibiliteit is getest.

Op basis van de resultaten van het onderzoek op de pilotlocatie kan worden geconcludeerd dat ISMP voor de sanering van de zinkverontreiniging op de betreffende onderzochte locatie werkt. Vooral qua kosten en effectiviteit is ISMP vooralsnog een saneringsmethode die geschikt is voor de betreffende locatie. Binnen 4 weken zijn de condities voor zinkprecipitatie optimaal (redox < -100 mV, pH > 5). De zinkconcentratie daalde van ongeveer 40.000 µg/l naar <10 µg/l zink (= detectiegrens). Door de hoge grondwaterstromingsnelheid is het wel cruciaal om herhaaldelijk hulpstoffen (koolstofbron + sulfaat) te doseren, omdat de concentratie van deze stoffen snel te laag zal worden om het proces op gang te houden. Desondanks zijn de resultaten zodanig dat men kan spreken van een succesvolle pilot. Voor de onderzoekslocatie betekent dat, dat de ISMP-methode, in overleg met bevoegd gezag, kan worden opgeschaald naar een full-scale aanpak om de mobiele zinkverontreiniging te saneren.

Voor wat de sanering van locaties die kampen met een mobiele grondwater-verontreiniging met (zware) metalen betreft, is in een ander SKB-project (SV-615, Beslisondersteunend systeem zware metalen) een stappenplan opgesteld om te beoordelen of ISMP ook op die locaties een oplossing kan bieden. Op basis van dit plan wordt stapsgewijs een aantal (basis)gegevens verzameld die noodzakelijk zijn om te kunnen beoordelen of ISMP mogelijk is. Tussentijds wordt gerapporteerd aan het bevoegd gezag waarin een go/no go besluit is ingebouwd. Het bevoegd gezag wordt hiermee vroegtijdig op de hoogte gesteld van de te kiezen saneringsrichting. Hierdoor worden de onderzoekskosten in eerste instantie beperkt gehouden en wordt er een evenwicht gecreëerd tussen de technische haalbaarheid en de beleidsmatige regelgeving.

SUMMARY

In-situ metalprecipitation

In 1992, an accident with acid took place on a factory site which caused large quantities of acid to enter the already heavily zinc contaminated soil there. This caused a mobile zinc contamination of the groundwater.

The conventional 'Pump & Treat' system at the location in question proves to be inefficient for the removal of the zinc contamination due to the fact that it pumps up relatively large quantities of groundwater with a relatively low contaminant concentrations.

A consortium was then founded at the SKB's behest which carried out research aimed at ascertaining whether in-situ metal precipitation (ISMP) could constitute a more (cost)effective decontamination method for mobile zinc contamination. This concerned an extensive study consisting of wide-ranging literature research, thorough laboratory research and a pilot. A go/no go moment was incorporated after the laboratory research had been concluded so that a decision could be made as to whether there were sufficient grounds for the execution of the pilot phase. ISMP was tested in the field during that phase using the knowledge acquired during the literature and laboratory research.

On the basis of literature research the conclusion was arrived at that sulphide is formed and can precipitate with the zinc ions whilst forming poorly soluble zinc sulphide through the biological reduction of sulphate in the soil stimulated by molasses injection. Heavy metal sulphides are very poorly soluble. This means that so much metal sulphide can be precipitated that the remaining metal concentration in the groundwater can be reduced to under the background value for the metal in question. This constitutes the basis for the concept of tackling mobile zinc contamination using in-situ (local) metal precipitation (ISMP).

A number of laboratory experiments were to reveal whether, and how the location's soil could be manipulated to create circumstances ideal for metal sulphide precipitation. To this end, agitation and column tests were carried out at the laboratory.

These laboratory experiments proved that ISMP works, however only to a limited extent with molasses as a source of carbon. Although the soil naturally contains sulphate reducing bacteria, success was only really achieved after inoculation using silt and/or the administering of a feed solution. The administering of a auxiliary substances recipe consisting of molasses, sulphate and a feed solution is sufficient to induce biological sulphate reduction in the soil at the research location. The addition of silt containing sulphate reducing bacteria can considerably accelerate the process. The sulphide then constitutes zinc sulphide precipitations with the dissolved zinc which then adhere to soil particles. The original zinc concentration (30,000 µg/l), 37 times the intervention value, could even be reduced to under the target value for groundwater of < 65 µg/l. This means that the zinc concentration in the groundwater has decreased by over 99%.

A complication for the application of ISMP at the research location was the aerobic (oxygen rich) groundwater environment. In this environment sulphate reducing bacteria cannot be activated or remain active. This means that the molasses injections would have to be continued. If this is not done, over time a continuous supply of oxygen-rich groundwater can cause precipitated metals to go back into solution.

On the other hand it may be stated that the sulphate reducing system created is insensitive to short oxidising periods.

A pilot was started - occasioned by the successful results of the laboratory research – in order to test the findings of the literature and laboratory research in practice. The pilot studied the action of ISMP under field conditions. An auxiliary substance dosage was thereby used which consisted of molasses, sodium sulphate and specific nutrients. The quantities of the various substances were deduced from the dosage used in the laboratory experiments.

The pilot was executed as a Pull-Push-Pull (P3) test. The test is subdivided into two periods: an initial period in which the level of zinc adherence (by the ISMP process) was examined after the injection of the auxiliary substances and a second period in which the irreversibility was tested.

On the basis of the results of the study at the pilot location it may be concluded that ISMP works for the decontamination of the zinc contamination at the examined location in question. ISMP is – for the time being – a suitable decontamination method for the location in question particularly as far as costs and efficacy are concerned. The conditions for zinc precipitation are optimal inside 4 weeks (redox < -100 mV, pH > 5). The zinc concentration decreased from approximately 40,000 µg/l to <10 µg/l zinc (= detection limit). It is however crucial to repeatedly dose auxiliary substances (carbon source + sulphate) due to the high groundwater flow speed because otherwise the concentration of these substances rapidly becomes too low to keep the process going. Nevertheless, the results are such that the pilot can be deemed a success. For the research location this entails that the ISMP method can - in consultation with the authorities - be rescaled to a full-scale approach for decontaminating the mobile zinc contamination.

As far as the decontamination of locations afflicted by a mobile groundwater contamination with heavy metals is concerned a phased plan has been drawn up in another SKB project (SV-615, Decision supporting system heavy metals) to assess whether ISMP can also offer a solution at those locations. On the basis of this plan (basic) data is collected (in a phased manner) which is essential for assessing ISMP's feasibility. Interim reports which contain a go/no go decision are presented to the authorities. This gives the authorities early warning of the decontamination direction to be opted for. Initially, this keeps research costs down and this creates an equilibrium between technical feasibility and policy-based regulations.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

In 1992 heeft er zich op een fabrieksterrein een calamiteit met zuren voorgedaan. Grote hoeveelheden zuur zijn daarbij in de reeds sterk met zink (enkele honderden milligrammen per kilogram grond) verontreinigde bodem van het fabrieksterrein terechtgekomen. Het aanwezige zink is daardoor zeer mobiel geworden en spoelt, wanneer er geen maatregelen genomen worden, via het grondwater uit naar een rivier. Om dit te voorkomen is er op dit moment een grondwater-beheerssysteem in werking. Het systeem kan aangeduid worden als een Pump & Treat installatie: het verontreinigde grondwater wordt opgepompt en vervolgens aan de oppervlakte gereinigd en weer geloosd.

De conventionele Pump & Treat systemen zijn over het algemeen inefficiënt bij het verwijderen van verontreinigingen uit het grondwater vanwege het oppompen van relatief grote hoeveelheden grondwater met een relatief lage concentratie aan verontreinigingen. Het *in-situ* (ter plaatse) aanpakken van grondwaterverontreinigingen is een aantrekkelijk alternatief, omdat het de behandeling van vervuilde media *off-site* minimaliseert en het volume aan afvalstromen, vast of vloeibaar, dat gestort moet worden, reduceert [Deutsch, 1997].

A&G Milieutechniek BV heeft samen met Universiteit Wageningen (sectie Bodemkwaliteit), ARCADIS en een verzinkerij zitting genomen in een consortium dat tot taak heeft een geschikte oplossing te zoeken voor de bovengeschetste situatie. Hiervoor is een projectvoorstel ingediend bij het SKB, hetgeen uiteindelijk heeft geresulteerd in het goedgekeurde basisprojectplan: 'Beheersing van zinkverontreinigingen in de bodem met in-situ metaalprecipitatie' [rapport 209/070/EtB/idq, 1999].

In dit rapport wordt het onderzoek beschreven naar de aanpak van een zinkverontreiniging met behulp van de "in situ metaalprecipitatie-techniek" (ISMP). Door middel van biologische reductie van sulfaat in de bodem, gestimuleerd door melasse-injectie, wordt sulfide geproduceerd dat met de zinkionen kan neerslaan onder vorming van het slecht oplosbare zinksulfide (ZnS). Sulfiden van zware metalen zijn namelijk zeer slecht oplosbaar, zodat het bereiken van achtergrondwaarden in het grondwater mogelijk is.

Leeswijzer

Dit rapport betreft een samenvatting van de resultaten van 3 deelonderzoeken: het literatuuronderzoek (hoofdstuk 2), het laboratoriumonderzoek (hoofdstuk 3) en de resultaten van de pilotproef (hoofdstuk 4). De eindconclusies en aanbevelingen zijn in hoofdstuk 5 weergegeven. Tot slot wordt in hoofdstuk 6 ingegaan op de toepasbaarheid van de techniek in de praktijk. De uitgebreide deelrapporten zijn op cd-rom als bijlage E toegevoegd.

HOOFDSTUK 2

LITERATUURONDERZOEK ISMP

2.1 In-situ metaal precipitatie (ISMP)

In dit hoofdstuk is het literatuuronderzoek over de vraag welke in-situ techniek het geschiktst is om een zinkverontreiniging in het grondwater aan te pakken, samengevat. Ondanks dat er meer in-situ technieken zijn, zijn hierbij alleen de verschillende precipitatie technieken beschreven. De gehele rapportage van het literatuuronderzoek (fase 1.1) is op cd-rom als bijlage E toegevoegd.

De precipitatietechniek, die gebaseerd is op immobilisatie (vastlegging) van een (zink)verontreiniging, heeft betrekking op het inbrengen van stoffen in het watervoerend pakket om de verontreiniging in-situ te behandelen; chemisch danwel biologisch. Voor de toepassing van deze techniek bij een zinkverontreiniging moet echter worden voldaan aan een aantal voorwaarden:

- de techniek moet niet alleen de zinkverontreiniging degraderen of immobiliseren, maar ook zorgen voor een stabiel geochemisch milieu, zodat de verontreiniging niet op een later tijdstip opnieuw mobiliseert [Deutsch, 1997];
- de techniek kan alleen gebruikt worden wanneer de aard van de verontreiniging bekend is, evenals de concentraties en de verspreiding(srichting) ervan. De toegediende hulpstof moet specifiek zijn voor de zinkverontreiniging.

In de literatuur is weinig informatie te vinden over de *in-situ* toediening van chemische additieven aan het grondwater voor de behandeling van zware metalen. *Ex-situ* is echter al meer ervaring opgedaan met het precipiteren van in afvalwater aanwezige zware metalen. Deze ex-situ ervaringen worden in onderstaande tekst besproken en vertaald naar de in-situ omstandigheden.

Er zijn in principe vier typen van chemische toevoegings- ofwel additiesystemen die berusten op de lage oplosbaarheid van anorganische stoffen bij een bepaalde zuurgraad (pH) [Koopmans et al., 1998]:

1. carbonaatsysteem;
2. hydroxidesysteem;
3. fosfaatsysteem;
4. sulfidesysteem.

(1) Carbonaatsysteem

Carbonaatprecipitaten (CO_3^{2-}) zijn gevoelig voor pH-veranderingen, waardoor de stabiliteit van de precipitaten op langere termijn voor wat zure grondwateren ($\text{pH} < 5,5$) onzeker is. Een moeilijkheid van het gebruik van het carbonaatsysteem bij het verwijderen van zware metalen uit afvalwater is, dat het systeem moeilijk te beheersen is.

In figuur 1 wordt middels modelberekeningen aangetoond dat carbonaatprecipitatie bovendien niet garant staat voor het bereiken van voldoende lage evenwichtsconcentraties voor het element zink. In de figuur is te zien dat zelfs bij deze (extreem) hoge CO_3^{2-} concentratie (0,1 M), de concentratie aan zink in de oplossing niet voldoende wordt gereduceerd.

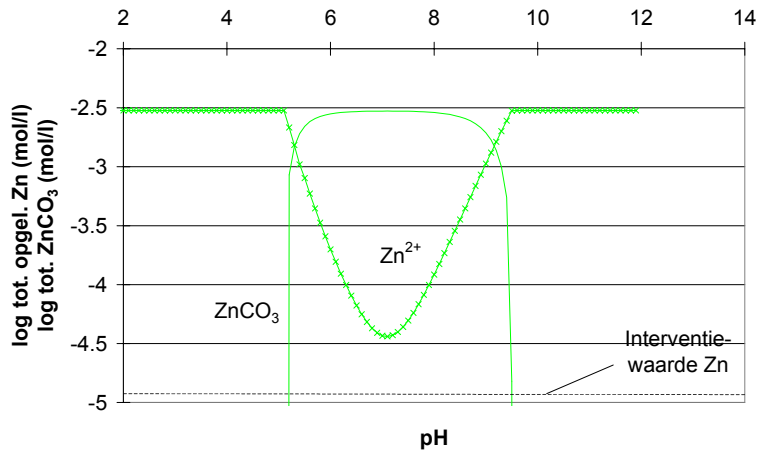


Fig. 1 Zinkcarbonaatprecipitatie bij variërende pH.

(2) Hydroxidesysteem

Het hydroxidesysteem is het meest gebruikte precipitatieprincipe in geval van de behandeling van verontreinigd afvalwater. Door middel van toevoeging van natriumhydroxide of kalk wordt een stijging van de pH bereikt. Zware metalen kunnen bij hogere pH vervolgens neerslaan als (hydr)oxiden. Volgens Koopmans et al. [1998] moet in afvalwater een pH van ongeveer 8,5 tot 9,5 bereikt worden om precipitatie van zink te bereiken. Het is haast onmogelijk om in het grondwater een permanente pH-waarde van 8,5 tot 9,5 te handhaven. Zelfs al zou dat lukken, dan nog levert hydroxylering van zware metalen volgens Koopmans et al. [1998] geen voldoende lage evenwichtsconcentraties op (dat wil zeggen niet lager dan de interventiewaarden).

In figuur 2 wordt het bovenstaande nog geïllustreerd middels een modelberekening. Uit deze figuur blijkt duidelijk dat vorming van zinkoxiden slechts rondom pH 10 voldoende lage evenwichtsconcentraties Zn^{2+} tot gevolg heeft.

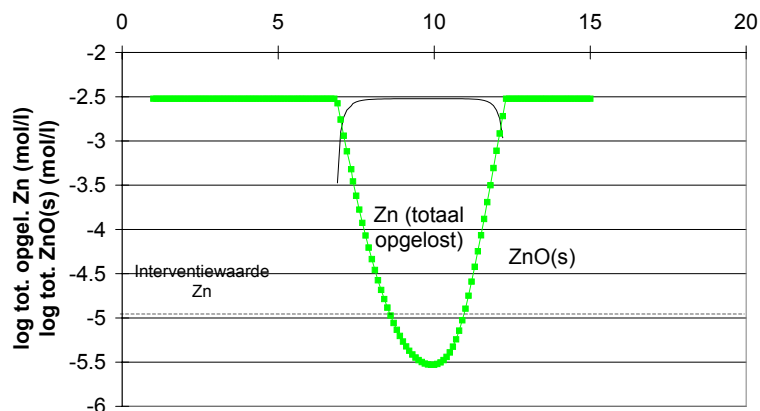


Fig. 2. Zinkoxide-precipitatie bij variërende pH.

Koopmans et al. [1998] trekken hieruit de conclusie dat hydroxylering, door het toedienen van kalk aan het grondwater, nooit een goed immobilisatiemechanisme kan zijn voor in het grondwater aanwezige zware metalen.

(3) Fosfaatsysteem

Door gebruik te maken van fosfaten kunnen slecht oplosbare fosfaatmineralen van zware metalen gevormd worden, waardoor de verontreinigingen geïmmobiliseerd en de biobeschikbaarheid ervan verlaagd worden. Toevoeging van fosfaten aan het grondwater ligt in Nederland vanwege de vermistingsproblematiek echter gevoelig. Voor zandige gronden geldt een referentiewaarde voor de totale hoeveelheid anorganisch fosfaat in het grondwater van 0,4 mg/l. Deze maximale toegestane hoeveelheid is niet voldoende voor het bereiken van voldoende lage concentraties zware metalen in het grondwater.

Figuur 3 geeft middels een modelberekening aan, dat voor het bereiken van de interventiewaarde voor zink veel hogere concentraties fosfaat nodig zijn dan toegestaan.

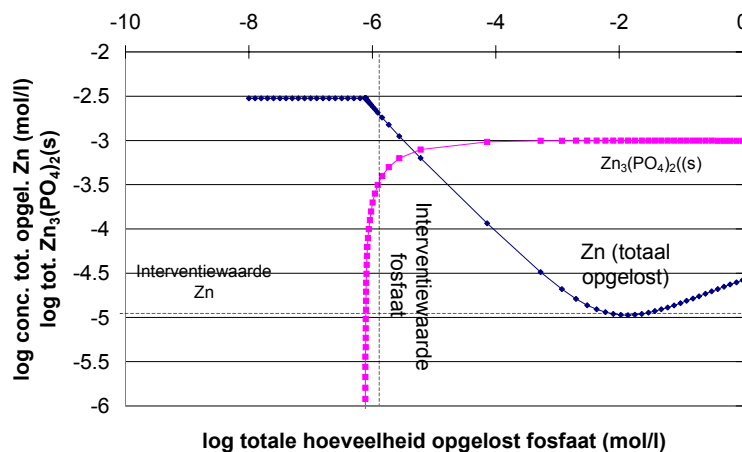


Fig. 3. Zinkfosfaatprecipitatie als functie van totale hoeveelheid opgelost fosfaat.

(4) Sulfide-systeem

Wanneer men de belangrijkste oplosbaarheidsproducten van deze systemen vergelijkt, is het sulfide-systeem vanwege de lage oplosbaarheid van sulfidemineralen in staat om de meeste zware metalen te verwijderen (met uitzondering van arseen). Het sulfidesysteem is dan ook succesvol geweest in conventionele industriële afvalwaterzuiveringsinstallaties [Suthersan, 1997]. Het grote bezwaar van het sulfidesysteem bij de *ex-situ* behandeling van vervuild water is het feit dat de gevormde sulfidemineralen bij contact met de atmosfeer worden geoxideerd, waardoor het sulfide wordt omgezet in sulfaat en de metalen weer gemobiliseerd worden. Oxidatie kan in het grondwater, vanwege de lage redoxtoestand die daar vaak heerst, voorkomen worden, waardoor dit probleem bij *in-situ* behandeling van verontreinigd grondwater niet hoeft te spelen. In figuur 4 wordt middels modelberekeningen aangetoond dat door middel van sulfideprecipitatie inderdaad voldoende lage evenwichtsconcentraties van zink behaald kunnen worden.

Van de vier additiesystemen (carbonaat, hydroxide, fosfaat en sulfide) is het sulfidesysteem, mits de juiste condities aanwezig zijn, dan wel gecreëerd worden, de meest veelbelovende. Vorming van metaalsulfiden is een in de natuur veel voorkomend proces. Onder reducerende condities en in aanwezigheid van een geschikte koolstofbron wordt in het grondwater aanwezige sulfaat door sulfaatreducerende bacteriën gereduceerd tot sulfide (S^{2-}). Dit sulfide vormt met de aanwezige metaalionen stabiele neerslagen.

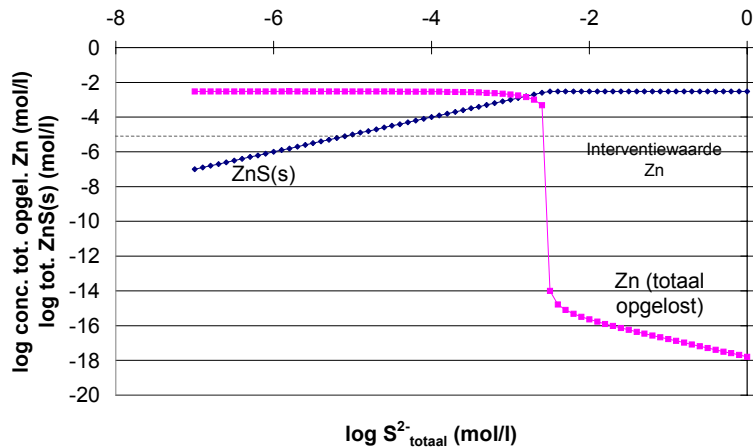


Fig. 4. Zinksulfideprecipitatie onder sterk gereduceerde omstandigheden bij variërende S^{2-}_{totaal} .

2.2 Metaalsulfide precipitatie

Dit proces kan in principe aangewend worden voor het immobiliseren van metalen op locaties met verontreinigd grondwater. Daarbij kan op verschillende manieren gezorgd worden voor voldoende sulfide-ionen in het systeem d.m.v.:

1. Directe injectie van S^{2-} in de vorm van natriumsulfide (Na_2S). Aangezien het sulfide-ion één van de meest gereduceerde ionen is, zal het echter onder licht oxiderende omstandigheden snel worden omgezet in sulfaat (SO_4^{2-}) [Suthersan, 1997]. Wanneer Na_2S gebruikt wordt als sulfidebron, dient het milieu waarin het precipitatieproces moet plaatsvinden daarom continu anaëroob te blijven;
2. Toevoeging van een makkelijk degradeerbaar organisch substraat (naast sulfaat) aan het grondwater, dat door sulfaatreducerende bacteriën wordt gebruikt als koolstofbron. Bijkomend voordeel hiervan is dat bij de afbraak van dit substraat door de micro-organismen zuurstof verbruikt wordt, waardoor een meer gereduceerd milieu gehandhaafd wordt en de stabiliteit van de gevormde metaalsulfiden gewaarborgd blijft. Voorwaarde is wel dat er voldoende zwavel in het grondwater aanwezig is. Is dit niet het geval, dan moet tevens een zwavelhoudende stof aan het grondwater worden toegevoegd.

Zowel bodemchemische als microbiologische aspecten spelen een belangrijke rol bij de *in-situ* metaalprecipitatie met behulp van het sulfaat/sulfide systeem. Deze aspecten worden navolgend beschreven.

2.2.1 Bodemchemische aspecten

Een belangrijke parameter is de redoxtoestand van de bodem. Bij een hogere redoxpotentiaal dan ongeveer -50 mV is alle zwavel aanwezig in de vorm van sulfaat. Sulfaat complexeert met een deel van het aanwezige zink tot het oplosbare zinksulfaat ($ZnSO_{4(aq)}$), wat overigens net als het tweewaardig zink (Zn^{2+}) mobiel is en door organismen opgenomen kan worden.

Hierdoor kan $ZnSO_{4(aq)}$ -vorming niet gezien worden als immobilisatie en/of detoxificatie van zink. Wanneer de redoxpotentiaal daalt tot beneden -50 mV, wordt een ten opzichte van het zink equivalente hoeveelheid sulfaat gereduceerd tot sulfide en op die manier alle zink neergeslagen als ZnS. De rest van het aanwezige sulfaat wordt pas gereduceerd bij een redoxtoestand van ongeveer -150 mV (onder vorming van respectievelijk rhombische zwavel en HS^-). In figuur 5 wordt getoond hoe de speciatie van Zn en S verloopt bij variërende redoxpotentiaal.

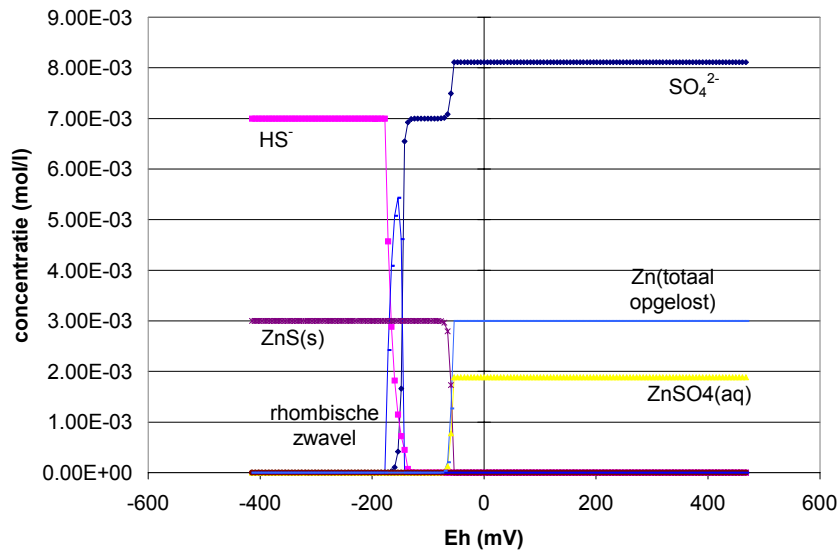


Fig. 5. Zn- en S-speciatie bij variërende redoxpotentiaal (Eh).

Ook de zuurgraad (pH) speelt een belangrijke rol bij de omzetting van sulfaat in sulfide. Figuur 6 geeft dan ook aan dat voor iedere (hele) waarde van de pH tussen 1 en 9 de redoxpotentiaal moet dalen om de sulfaatspecies te reduceren tot sulfidespecies.

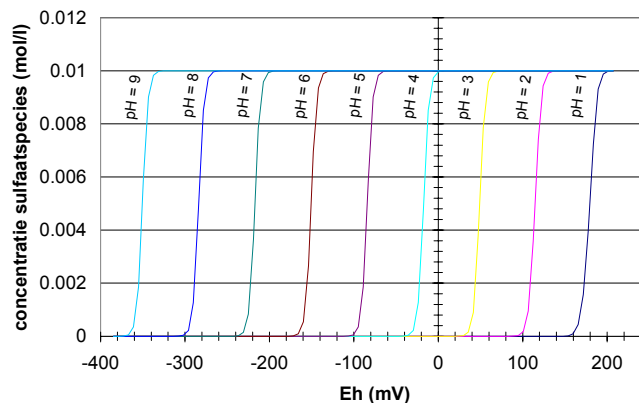


Fig. 6. Redoxovergang sulfaat-sulfide bij verschillende pH-waarden. $S_{\text{totaal}} = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Bij een stijging van de pH met één eenheid, moet de redoxpotentiaal ongeveer 65 mV lager zijn om reductie van sulfaat te bereiken. Voor pH 6 en lager (normale pH-waarden voor een bodem) is een redoxtoestand van -200 mV voldoende laag om (chemische) sulfaatreductie te bewerkstelligen.

2.2.2 Bodembioïologische aspecten

Sulfide, dat noodzakelijk is voor de metaalprecipitatie ontstaat, doordat sulfaatreducerende bacteriën (SRB) voor de reductie van sulfaat naar sulfide zorgen. De voedingseisen van de sulfaatreducerende bacteriën zijn relatief eenvoudig. Ten eerste is een anorganische electronenacceptor vereist voor de meeste soorten. Gewoonlijk voorziet sulfaat hierin. De koolstofbron, die gebruikt wordt voor de reductie van de electronenacceptor varieert per bacteriesoort.

Ze bestaan voornamelijk uit:

- Vluchtige vetzuren, zoals acetaat, propionaat en butyraat;
- Vetzuren met drie en vier koolstofatomen, zoals lactaat, pyruvaat en malaat;
- Alcoholen, zoals methanol, ethanol en propanol;
- Suikers en vetzuren met langere ketens.

De meeste sulfaatreducerende bacteriën vereisen geen speciale organische groeifactoren, hoewel organische materialen, zoals gist en mengsels van aminozuren de groei kunnen stimuleren. Een relatief hoge concentratie aan beschikbaar ijzer is wel noodzakelijk voor de sulfaatreducerende bacteriën.

Ammonium dient meestal als de stikstofbron voor de groei van sulfaatreducerende bacteriën, hoewel de reductie van nitraat en nitriet ook in stikstof kan voorzien [Gibson, 1990].

Een andere belangrijke nutriënt voor de groei van de sulfaatreducerders is fosfor. Verder kunnen gistextract, vitamines (o.a. B12), natriumchloride (NaCl) en magnesiumchloride ($MgCl_2$) gebruikt worden om de groei te stimuleren.

Daarnaast stellen sulfaatreducerende bacteriën als groep ook een aantal eisen aan de leefomstandigheden in het grondwater. Ten eerste dient het grondwater voor de groei van de sulfaatreducerende bacteriën een lage redoxpotentiaal te bezitten: maximaal ongeveer -150 tot -200mV, bij een pH 7.

Het temperatuuroptimum van sulfaatreducerende bacteriën ligt voor de meeste soorten tussen de 30°C en 40°C. De activiteit daalt sterk, namelijk met een factor twee tot vijf, wanneer de temperatuur daalt tot 10°C (een voor grondwater normale waarde). Het pH-optimum van de meeste soorten sulfaatreducerende bacteriën ligt rond pH 7, waarbij de activiteit sterk verminderd wordt indien het milieu zuurder wordt dan pH 6 of basischer dan pH 9 [Kramer, 1991].

Wanneer inactieve sulfaatreducerende bacteriën door gunstiger wordende omstandigheden beginnen te groeien gaat dat vaak gepaard met chemische en fysische veranderingen in het medium. Hieronder volgt een opsomming van de belangrijkste van deze effecten:

1. Sulfideproductie: sulfide is het eindproduct van de sulfaatreductie. Het sulfide-ion heeft een standaard redoxpotentiaal (E'_0) van ongeveer - 250mV, bij een temperatuur van 25 °C en een pH van 7. De groei van de bacteriën gaat ook gepaard met een verlaging van de redoxpotentiaal. De activiteit van zuurstofverbruikende (aërobe) micro-organismen zal sterk afnemen of geheel stoppen.
2. pH-verandering: het geproduceerde sulfide wordt omgevormd tot het vluchtige waterstofsulfide (H_2S of tot HS^-), waardoor het medium basischer wordt. Bovendien wordt koolstofdioxide (CO_2), ook een eindproduct van de sulfaatreductie, omgezet in bicarbonaat wat ook een pH-stijging tot gevolg heeft. pH-stijging wordt tegengegaan wanneer gelijktijdig metabolische reacties plaatsvinden die zuren als eindproduct opleveren en wanneer het sulfide met metaal-ionen neerslaat.
3. Verwijdering van waterstof (H_2), sulfaat en zware metalen: H_2 is een eindproduct van anaërobe afbraakprocessen. Veel sulfaatreducerende bacteriën kunnen H_2 gebruiken bij de sulfaatreductie. Sulfaat wordt als vanzelfsprekend verwijderd doordat het wordt gereduceerd tot sulfide, wat, zoals reeds vermeld, kan neerslaan met zware metalen.

2.3 Conclusies en aanbevelingen

Met behulp van literatuuronderzoek en rekenmodellen is gekeken naar vier additivesystemen om zware metalen in het grondwater te laten precipiteren in de bodem (in-situ metaalprecipitatie). Daarnaast zijn bodemchemische en -biologische aspecten bekeken die invloed kunnen hebben op het precipitatieproces.

Van vier additiesystemen (carbonaat, hydroxide, fosfaat en sulfide) is het sulfidesysteem, mits de juiste condities aanwezig zijn, danwel gecreëerd worden, de meest veel belovende. De vorming van metaalsulfiden is een in de natuur veel voorkomend proces. Onder reducerende condities en in aanwezigheid van een geschikte koolstofbron wordt in grondwater aanwezig sulfaat door sulfaatreducerende bacteriën gereduceerd tot sulfide (S^{2-}). Dit sulfide vormt met aanwezige metaal-ionen stabiele neerslagen. Middels modelberekeningen is aangetoond dat zinkconcentraties verlaagd kunnen worden tot ver beneden de interventiewaarde.

Zowel bodemchemische aspecten (redoxtoestand, pH, competitie, etc.) als microbiologische aspecten (bacteriesoort, voedingstoestand, etc) spelen een belangrijke rol bij het wel of niet slagen van de *in-situ* metaalprecipitatie m.b.v. het sulfaat/sulfide systeem. Mede daarom is het belangrijk om de verontreinigde locatie goed te karakteriseren. Vervolgens moet een aantal laboratoriumexperimenten uitwijzen of en hoe de bodemlocatie 'gemanipuleerd' kan worden, zodat optimale condities ontstaan voor metaalsulfideprecipitatie. Afhankelijk van deze laboratoriumresultaten kan dan uiteindelijk besloten worden of en hoe het beste '*in-situ*' metaalprecipitatie (ISMP) kan worden uitgevoerd op de desbetreffende locatie.

HOOFDSTUK 3

LABORATORIUMONDERZOEK

3.1 Inleiding

Zoals reeds in hoofdstuk 2 is aangegeven, moet een aantal laboratoriumexperimenten uitwijzen of en hoe de bodemlocatie 'gemanipuleerd' kan worden zodat optimale condities ontstaan voor metaalsulfideprecipitatie. Afhankelijk van deze laboratoriumresultaten wordt besloten of en hoe 'in-situ' metaal precipitatie (ISMP) in de praktijk kan worden uitgevoerd op de onderzoekslocatie. Hiervoor zijn in het laboratorium schud- en kolomproeven uitgevoerd. De tot standkoming, uitvoering en de resultaten van de experimenten worden in dit hoofdstuk samengevat. De gehele rapportage omtrent het laboratoriumonderzoek (fase 1.2) is als bijlage E toegevoegd.

3.2 Bodemkarakterisering

Om de praktijkomstandigheden zo goed mogelijk na te bootsen is voorafgaande aan de laboratoriumexperimenten een aantal grond(water)monsters genomen en geanalyseerd op verschillende parameters. Daarnaast is, ten behoeve van de proeven naar de stimulatie van de precipitatie-techniek, een voedingsstof in de vorm van melasse samengesteld.

3.2.1 Grondanalyses

Ter plaatse van de onderzoekslocatie is op 13 meter diepte een grondmonster genomen voor de kolom- en schudexperimenten. De grond is op de volgende parameters geanalyseerd:

- Droge stofgehalte (D_S) van luchtdroge grond;
- Vochtgehalte van de verzadigde grond;
- Granulaire samenstelling;
- Organisch stofgehalte;
- Totaal-extraheerbare zware metalen en arseen: Arseen (As), Cadmium (Cd), Chroom (Cr), Koper (Cu), Nikkel (Ni), Lood (Pb) en Zink (Zn);
- $CaCl_2$ -extraheerbare zware metalen en arseen: As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn;
- Het (d.m.v. centrifuge) opgevangen poriewater is geanalyseerd op de bovengenoemde zware metalen en arseen.

Van nature gebruiken sulfaatreducerende bacteriën verbindingen uit organische stof als elektroendonoren voor de reductie van sulfaat naar sulfide. Uit de analyseresultaten blijkt, dat het bodemmateriaal grof zandig is met een laag organischstofgehalte. Dit betekent dat zonder toevoeging van een organisch substraat de sulfaatreductie geremd zou kunnen worden door de lage beschikbaarheid van organische stof. Ook de lutumfractie $< 2\mu m$ is gering. De combinatie van lage organische stofgehalten en kleine lutumfracties zorgt ervoor dat de adsorptiecapaciteit van de bodem voor onder andere zware metalen klein is.

Dientengevolge zijn ook de gehalten aan zware metalen, in de vaste fase van de bodem, laag. De resultaten van de uitgevoerde salpeterzuurextracties en calciumchloride-extracties staan vermeld in tabel 1. De waarden in deze tabel zijn gecorrigeerd voor de in het poriewater aanwezige hoeveelheid metalen.

Tabel 1. Totaalgehalten en de beschikbare fractie aan zware metalen en arseen gebonden aan de bodem.

Element	Totaalgehalte (mg/kg droge stof)	Beschikbaargehalte (mg/kg droge stof)	Interventiewaarde (mg/kg droge stof)
Arseen (As)	0,21	0,00	28
Cadmium (Cd)	0,00	0,00	6
Chroom (Cr)	0,60	0,00	190
Koper (Cu)	0,01	0,00	79
Nikkel (Ni)	0,08	0,03	60
Lood (Pb)	1,52	0,12	312
Zink (Zn)	7,07	6,39	257

De vermelde interventiewaarden gelden voor zandgrond met 0% lutum en 0% humus volgens de VROM-circulaire van 9 mei 1994 (bron: [Verschuren, 1994]). Het 'totaalgehalte' is verkregen d.m.v. 0,43 M salpeterzuur-extractie en het 'beschikbaargehalte' d.m.v. 0,01 M CaCl₂-extractie.

Uit tabel 1 blijkt dat de interventiewaarden voor zware metalen in grond voor geen enkel metaal worden overschreden; ook niet voor zink. Ten aanzien van zink blijkt wel dat een groot gedeelte van de hoeveelheid zink gebonden aan grond gemakkelijk beschikbaar kan komen aangezien het beschikbaargehalte nagenoeg gelijk is aan het totaalgehalte.

3.2.2 Grondwateranalyses

Ter plaatse van de onderzoekslocatie zijn eveneens op 13 meter diepte grondwatermonsters genomen voor de kolom- en schudexperimenten. Het grondwater is, behalve op zuurgraad (pH), geleidbaarheid (EC) en redoxtoestand, geanalyseerd op:

- Opgelost organisch koolstof (DOC);
- Nutriënten: nitraat (N-NO₃), ammonium (N-NH₄), N-totaal, fosfaat (P-PO₄), natrium (Na) en kalium (K);
- Contaminanten: kobalt (Co), arseen (As), cadmium (Cd), chroom (Cr), nikkel (Ni), koper (Cu), zink (Zn) en lood (Pb);
- Andere elementen: ijzer (Fe), zwavel (S) en fosfor (P).

Voor het uitvoeren van kolomexperimenten is grondwater van de proeflocatie gebruikt. In tabel 2 zijn de analyseresultaten van het grondwater verwerkt. Uit de analyseresultaten blijkt dat de zinkconcentratie in dit grondwater de interventiewaarde overschrijdt met een factor van circa 37. Behalve voor zink worden ook voor lood en koper de interventiewaarden overschreden, zij het in geringere mate.

Het grondwater is arm aan de nutriënten fosfaat (PO₄) en kalium (K). Stikstof (N) is wel aanwezig, voornamelijk in de vorm van ammonium (NH₄). Verder bevat het grondwater een relatief hoge zwavel (S) concentratie, waardoor er in principe al voldoende zwavel aanwezig is om alle zink te precipiteren. Natrium en magnesium, beide genoemd als elementen die vaak worden toegevoegd om groei van sulfaatreducerders te bevorderen, zijn in voldoende mate aanwezig. Tenslotte kan opgemerkt worden dat in het grondwater slechts weinig opgeloste organische stof (DOC) aanwezig is.

Tabel 2. Totaalconcentraties aan zware metalen, arseen en enkele nutriënten in het grondwater.

Element	Concentratie		Interventiewaarde (µg/L)
	Grondwater Kolomexp. (µg/L)	Grondwater Schudexp. (µg/L)	
Metalen			
Magnesium (Mg)	1091	529	
Arseen (As)	0	0	60
IJzer (Fe)	13,85 mg/L	1 mg/L	-
Mangaan (Mn)	706	420	-
Chroom (Cr)	3	4	30
Cadmium (Cd)	1	1	6
Cobalt (Co)	12	8	100
Nikkel (Ni)	53	34	75
Koper (Cu)	89	24	75
Lood (Pb)	87	77	75
Zink (Zn)	31280	16400	800
Niet-metalen	mg/L	mg/L	
Zwavel (S)	19,0	18,7	
Kalium (K)	1,88	1,60	
Natrium (Na)	51,0	45,8	
N-nitraat (N-NO ₃ -)	0,83	0,22	
N-ammonium (N-NH ₄ ⁺)	16,8	12,5	
N-totaal	17,8	12,8	
P-fosfaat (P-PO ₄ ²⁻)	0,00	0,00	
P-totaal	0,00	0,00	
DOC	2,0	2,0	

In tabel 3 zijn de metingen van de zuurgraad, redoxpotentiaal en het geleidingsvermogen van het grondwater weergegeven. De zuurgraad van het grondwater (pH 3,3) is erg laag en het is de vraag of een dergelijk zuur milieu de groei van sulfaatreducerers niet te veel zal remmen. Ook de hoge redoxpotentiaal (+ 460 mV) is ongunstig. Bij een dergelijk zuurstofrijk (aëroob) milieu zijn sulfaatreducerende bacteriën niet actief en is bovendien (zink)sulfide niet stabiel. Er moeten maatregelen genomen worden om deze potentiaal omlaag te brengen en te houden. Als gevolg van het lage gehalte aan organische stof in de bodem en de hoge redoxtoestand van het grondwater is het noodzakelijk om een organisch substraat aan het grondwater toe te voegen om de groei van sulfaatreducerende bacteriën mogelijk te maken.

Tabel 3. Enkele belangrijke parameters grondwater.

Parameter	Grondwater
pH	3,3
Redoxpotentiaal	+ 460 mV
EC (geleidbaarheid)	0,70 mS/cm

3.2.3 Samenstelling melasse

In dit onderzoek naar ISMP is de voorkeur gegeven aan melasse als koolstofbron (elektronendonor) bij het immobiliseren van de zinkverontreiniging via biologische sulfaatreductie. Een voordeel van het gebruik van melasse is dat dit substraat niet alleen als electronendonor kan fungeren door het hoge gehalte aan suikers, maar bovendien ook veel zwavel bevat.

Ondanks het feit dat er voldoende zwavel in het grondwater aanwezig is, wordt door de injectie van melasse een overmaat aan zwavel (sulfaat) aan het grondwater toegediend. De reden daarvoor is dat naast zinksulfide ook ijzersulfide kan worden gevormd door de aanwezigheid van ijzer in de bodem. Om te voorkomen dat daardoor een tekort ontstaat aan sulfide voor de precipitatie van zink, wordt een overmaat aan sulfaat toegediend aan het grondwater. Melasse levert dus zowel de elektronendonor als de electronenacceptor voor de sulfaatreducerende bacteriën (SRB).

Daarnaast bevat melasse ook andere voor de groei van SRB belangrijke elementen, zoals fosfor, kalium en chloriden en organische groeifactoren, zoals aminozuren. Een aantal bestanddelen van de melasse is weergegeven in tabel 4.

Tabel 4. Analyseresultaten van de in de experimenten gebruikte melasse.

Bestanddeel	Gehalte
Vocht	28,8 %
Droge stof	71,2 %
Ruw eiwit	4,0 %
Ruw vet	< 0,2 %
Ruwe celstof	0,2 %
Ruw as	11,9 %
Zetmeel	< 0,4 %
Suikers, berekend als saccharose	41,0 %
Vluchtige stikstofhoudende basen als NH ₃	<0,1%
Calcium (Ca)	5.700 mg/kg
Fosfor (P)	600 mg/kg
Kalium (K)	43.000 mg/kg
Natrium (Na)	1.310 mg/kg
Chloriden	19.200 mg/kg
Zwavel (S)	6.200 mg/kg
Arseen (As)	< 0,2 mg/kg
Cadmium (Cd)	< 0,02 mg/kg
Kwik (Hg)	< 0,01 mg/kg
Lood (Pb)	< 0,2 mg/kg
Koper (Cu)	3,1 mg/kg
Zink (Zn)	8 mg/kg
Nikkel (Ni)	< 0,5 mg/kg
Chroom (Cr)	< 0,5 mg/kg

Parameter	Waarde
pH	5,49
Soortelijk gewicht (ρ)	1.390 g/L

3.2.4 Conclusies

Uit de analyseresultaten van de grondwatermonsters blijkt dat er sprake is van een sterke zinkverontreiniging in het grondwater. Uit de analyseresultaten van de grondmonsters blijkt dat de bodem niet verontreinigd is. Daarnaast blijkt uit de resultaten dat de grond een lage adsorptiecapaciteit heeft. Daaruit kan geconcludeerd worden dat de zinkverontreiniging in het grondwater een mobiele verontreiniging betreft. De milieuomstandigheden zijn niet geschikt om *in-situ* metaalprecipitatie (ISMP) met behulp van sulfide spontaan plaats te laten vinden aangezien het grondwater aëroob is.

3.3 Schudexperimenten

Door middel van *schudexperimenten* is onderzocht welke toevoeging van bijvoorbeeld substraat of nutriënten aan de grond, leidt tot de daadwerkelijke sulfaatreductie. Het voordeel van het uitvoeren van schudproeven (zie figuur 7) is dat er veel gevarieerd kan worden in de aard en de hoeveelheid toe te dienen substraten, reagentia, nutriënten enzovoorts, zonder dat dit te snel leidt tot een experiment van een niet te overziene omvang. Het aanbrengen van dezelfde variëteit in bijvoorbeeld kolomexperimenten is praktisch niet uitvoerbaar vanwege de grote hoeveelheden monsters.

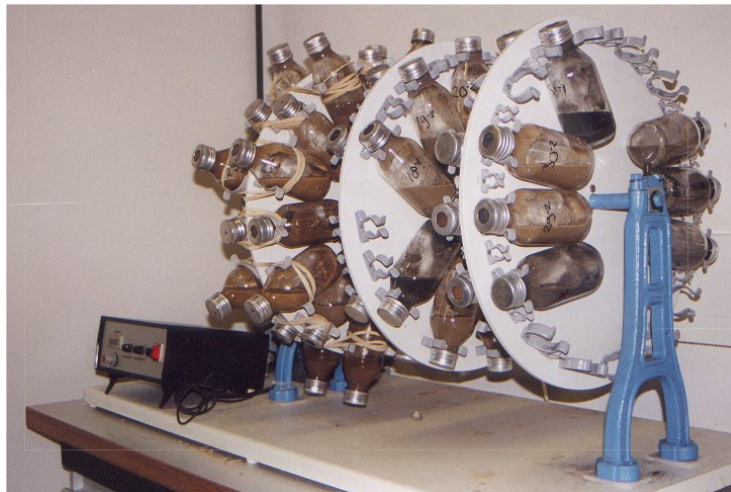


Fig. 7. End-over-end schudmachine en schudflessen.

Het uitgevoerde schudexperiment is onderverdeeld in twee fasen. Tijdens fase 1 van de schudexperimenten is een groot aantal substraten getoetst die sulfaatreductie en zinkprecipitatie veroorzaken. In de 2^e fase van deze experimenten, is getracht het precipitatieproces te stimuleren door middel van het toedienen van een uitgebalanceerde voedingsoplossing en slib dat sulfaat-reducerende bacteriën bevat.

3.3.1 Fase 1 schudexperimenten

De gebruikte proefopzet van de schudexperimenten in fase 1, is in tabelvorm weergegeven in bijlage A.

Serie Blanco

Blanco experimenten zijn noodzakelijk, omdat zonder blanco van optredende processen in een bepaalde schudfles niet gezegd kan worden in hoeverre ze ook op zouden treden zonder de in deze schudfles aanwezige toevoegingen. De serie Blanco bevat een schudfles zonder substraat of andere addities (Nr. 1) om het effect van welke substraten of addities in de andere schudfles-

sen dan ook te kunnen scheiden van effecten die ook zonder deze toevoegingen plaats hadden gevonden.

Verder bevat de serie Blanco een schudfles (Nr. 2) zonder substraat, maar met natriumsulfaat (Na_2SO_4) en een schudfles (Nr. 3) zonder substraat, maar met natriumsulfide (Na_2S). Beide toevoegingen zijn gelijk aan de hoeveelheden, zoals die ook eventueel in de overige schudflessen zijn gebruikt. Doel van schudflessen 2 en 3 is het kunnen scheiden van de effecten die het gevolg zijn van de substraten en van de addities Na_2SO_4 en Na_2S .

Serie Melasse

Voor het bepalen van de toe te dienen hoeveelheid koolstofbron staat de in de kolomproeven gebruikte concentratie van 0,06 M C (0,01 M glucose) centraal. De serie Melasse bestaat uit een proef met een melasseconcentratie equivalent aan deze 0,06 M C (circa 5 g/L melasse), plus een factor 5 en 25 kleiner en een factor 5 en 25 groter. Doel van deze serie is inzicht te vergaren in de melasseconcentratie waarbij de precipitatie het best verloopt.

Serie Melasse + Na_2SO_4

Deze serie is meegenomen om het effect te bekijken van extra additie van sulfaat aan het grondwater. Hoewel het grondwater al een behoorlijke hoeveelheid zwavel bevat (in principe voldoende om alle zink te precipiteren) en ook in melasse veel zwavel zit, zou het kunnen zijn dat niet genoeg zwavel ter beschikking is voor zinkprecipitatie. De vorm waarin zwavel beschikbaar is speelt hierbij een belangrijke rol. Bij dalende redoxpotentiaal kunnen bijvoorbeeld ook FeS-precipitaten gevormd worden.

Serie Melasse + Na_2S

Een alternatief voor natriumsulfaat als aanvullende zwavelbron is natriumsulfide. Een voordeel van additie van Na_2S lijkt op het eerste gezicht, dat het zwavel direct al in gereduceerde vorm aanwezig is en dus in principe direct zware metalen kan precipiteren. Het is echter te verwachten dat bij contact met zuurstofrijk water het instabiele natriumsulfide snel geoxideerd zal worden. De serie is ook meegenomen om te bekijken of Na_2S -additie biologische sulfaatreductie kan stimuleren (bijvoorbeeld door de verlaagde redoxpotentiaal).

Serie Melasse + NPK

Melasse bevat in principe ook de nutriënten stikstof (N), fosfor (P) en kalium (K). Het is echter niet duidelijk in hoeverre deze nutriënten direct beschikbaar zijn voor de micro-organismen, of dat ze geïncorporeerd zijn in grotere moleculen zoals aminozuren. Het grondwater bevat in ieder geval nauwelijks stikstof en fosfor. Deze serie is meegenomen om te bekijken of extra additie van N, P en K de microbiële activiteit kan vergroten en dus het precipitatieproces kan bevorderen. De serie is niet uitgevoerd met een melasse-additie van 125 g/L. Er werd verwacht dat bij een dergelijk hoge melassegift al zoveel voedingsstoffen aan het grondwater worden toegevoegd, dat een extra NPK-additie niet zinvol zou zijn.

Serie Melasse + loog

De pH van het grondwater is zo laag dat verwacht kan worden dat de bacteriële activiteit hierdoor sterk wordt geremd. Toediening van melasse resulteert in een stijging van de pH, maar vooral bij de lagere addities blijft de pH suboptimaal. In deze serie wordt daarom bekeken in welke mate een verhoging van de pH tot optimale waarden (pH = 7-7,5) leidt tot een hogere bacteriële activiteit. De melasse-addities zijn gelijk aan de serie Melasse met NPK. Ook hier is de hoogste melasseconcentratie dus weggelaten. De reden hiervoor is dat bij deze melassegift de pH ook zonder loogadditie al neigt naar optimale waarden.

Serie Ethanol en Serie Lactaat

Ethanol en lactaat zijn tevens toegediend in een concentratie equivalent aan 0,06 M C (respectievelijk 1,4 g/L en 1,8 g/L). Melasse is natuurlijk maar één van de vele mogelijk toe te dienen koolstofbronnen. Het is daarom zinvol het gesorteerde effect van melassetoediening te meten aan enkele andere koolstofbronnen. Ethanol en lactaat worden in de literatuur veel genoemd als geschikte substraten voor de groei van sulfaatreducerende bacteriën. Toediening van NPK is in ieder geval noodzakelijk omdat het grondwater weinig nutriënten bevat. In schudflessen 30, 31, 33 en 34 werd weer extra sulfaat toegediend en schudflessen 31 en 34 werden op pH = 7-7,5 gebracht, om hierboven reeds genoemde redenen.

3.3.2 Fase 2 schudexperimenten

Na 112 dagen kon met zekerheid worden geconcludeerd dat, bij slechts enkele van de 68 schudflessen, zinksulfideprecipitatie is opgetreden. Daarom is besloten om het reductieproces te stimuleren door het toevoegen van een speciaal voor sulfaatreducerende bacteriën samengestelde voedingsoplossing met allerlei sporenelementen en andere belangrijke voedingsstoffen. De voedingsoplossing werd toegediend aan allebei de duplo's van alle experimenten, tenzij in de proef reeds zwartkleuring was opgetreden (experiment 14, 15, 23 en 34).

Eén van de duplo's van alle experimenten (behalve weer nummers 14, 15, 23 en 34) is op hetzelfde moment bovendien geënt door middel van toevoeging van slib. Doel van deze enting was tweeledig:

- bekijken of enting met sulfaatreducerende bacteriën het precipitatieproces sneller op gang kan brengen;
- controleren of de omstandigheden in de schudfles geschikt zijn voor de groei van sulfaatreducerende bacteriën. Indien zowel in de geënte als in de ongeënte schudflessen van hetzelfde proefnummer sulfaatreductie achterwege blijft, dan zijn de omstandigheden (pH, redoxpotentiaal, temperatuur etc.) in de schudflessen ongeschikt voor de groei van sulfaatreducerende bacteriën.

Tegelijk met de enting en de toediening van de voedingsoplossing zijn de melasseconcentraties in de schudflessen verhoogd tot de oorspronkelijke waarden en werden N, P en K opnieuw toegediend in dezelfde hoeveelheden als voor fase 1. Vervolgens zijn de schudexperimenten voortgezet, waarbij de inhoud van de flessen van tijd tot tijd is geanalyseerd om sulfaatreductie te kunnen aantonen.

Fase 1 heeft in totaal 112 dagen geduurd en fase 2 in totaal 71 dagen. Voor meer informatie wordt verwezen naar het uitgebreide rapport over het laboratoriumonderzoek (fase 1.2), hetgeen op de bijgeleverde CD-rom (bijlage E) te vinden is.

3.3.3 Resultaten en conclusies schudexperimenten

In tabel 5 is een totaaloverzicht weergegeven van alle experimenten, waarin aangegeven is of er wel of geen sprake is geweest van sulfaatreductie en/of zinksulfideprecipitatie. De resultaten van de zink-, zwavel-, redox- en pH-analyses staan per experiment grafisch weergegeven in het deelrapport over laboratoriumonderzoek in bijlage E.

In deze tabel zijn in de eerste rij nutriënten vervangen door een voedingsoplossing. Nutriënten zijn namelijk al in fase 1 toegevoegd (NPK).

Tabel 5. Totaaloverzicht van fase 1 en 2 waar wel of geen zinksulfideprecipitatie is opgetreden.

		Fase 1	Fase 2	
			Toediening voedingsoplossing	Toediening SRB en voedings-oplossing
Serie Blanco				
1		-	-	-
2	(+Na ₂ SO ₄)	-	-	-
3	(+Na ₂ S)	-	-	-
Serie Melasse				
4	0,2 g/L	-	-	-
5	1 g/L	-	+	+
6	5 g/L	-	-	+
7	25 g/L	-	-	-
8	125 g/L	-	-	-
Serie Melasse + Na₂SO₄				
9	1 g/L	-	+	+
10	5 g/L	-	-	-
11	25 g/L	-	-	-
12	125 g/L	-	-	-
Serie Melasse + Na₂S				
13	1 g/L	-	+	+
14	5 g/L	-	-	-
15	25 g/L	-	-	-
16	125 g/L	-	-	-
Serie Melasse + NPK				
17	1 g/L (+N)	-	+	+
18	1 g/L (+NP)	-	+	+
19	1 g/L (+NPK)	-	+	+
20	5 g/L (+N)	-	-	-
21	5 g/L (+NP)	-	-	+
22	5 g/L (+NPK)	-	+	+
23	25 g/L (+N)	+	-	-
24	25 g/L (+NP)	-	-	-
25	25 g/L (+NPK)	-	-	-
Serie Melasse + loog				
26	1 g/L	-	-	+/-
27	5 g/L	-	+	+
28	25 g/L	-	-	-
Serie Ethanol				
29		-	+	+
30	(+ Na ₂ SO ₄)	-	+/-	+
31	(+ Na ₂ SO ₄ + loog)	-	+	+
Serie Lactaat				
32		-	-	-
33	(+Na ₂ SO ₄)	-	+	-
34	(+ Na ₂ SO ₄ + loog)	+/-	+	+

(+) biologische sulfaatreductie; (+/-) geen zekerheid omtrent sulfaatreductie; (-) geen sulfaatreductie

Uit het schudexperiment kunnen de volgende conclusies getrokken worden:

- Melassetoediening alleen (zonder enting of voedingsoplossing) heeft geen biologische sulfaatreductie bewerkstelligd.
- Extra sulfaatadditie heeft in geen van de experimenten een duidelijk effect gesorteerd. Sulfaatreductie verloopt er niet sneller of vollediger door.

- Na₂S-additie zonder enting of voedingsoplossing kan de zinkconcentratie reduceren tot onder de interventiewaarde, maar initieert geen biologische sulfaatreductie.
- NPK-additie heeft met melasse als substraat geen duidelijk effect. Melasse bevat blijkbaar voldoende beschikbaar NPK.
- Aanloging leidt evenmin tot duidelijke stimulatie van de biologische sulfaatreductie met melasse als substraat. Met ethanol en lactaat als substraat is dit wel het geval.
- Het feit dat in fase 1 in een aantal flessen biologische sulfaatreductie wordt bereikt duidt op de aanwezigheid van sulfaatreducerende bacteriën in de bodem. Zij worden zonder toediening van voedingsoplossing echter slechts sporadisch geactiveerd, doordat waarschijnlijk bepaalde voedingsstoffen (andere dan NPK) niet in voldoende mate aanwezig zijn.
- Toediening van de voedingsoplossing is in veel gevallen voldoende om biologische sulfaatreductie alsnog te bewerkstelligen. Misschien is de oorzaak hiervan de verder verlaagde redoxpotentiaal door de toegenomen bacteriële activiteit, maar het is ook mogelijk dat bepaalde bestanddelen van de voedingsoplossing de activering van de sulfaatreducerders versnellen. Het bevestigt in ieder geval dat in de gebruikte grond toch sulfaatreducerende bacteriën aanwezig zijn. Enting door toediening van sulfaatreducerend slib kan de reductie stimuleren, maar dit gebeurt niet altijd.
- In de flessen waarin biologische sulfaatreductie werd bereikt, daalde de redoxpotentiaal meestal tot minder dan ongeveer 100 mV. Daarnaast geldt ook dat in de meeste schudflessen, waarin de redox blijvend daalde tot onder 100 mV, biologische sulfaatreductie optrad. De zuurstofconcentratie lijkt een minder goede maat om biologische sulfaatreductie te voorspellen.
- Bij de hogere melasseconcentraties (25 g/L en 125 g/L) wordt geen biologische sulfaatreductie bereikt. Vaak blijft bij deze melasse-addities de redoxpotentiaal hoger dan 100 mV, vooral bij de allerhoogste additie. Wellicht heeft een hoge melasseconcentratie zelfs een toxische werking op bacteriën. Een uitzondering is experiment 23, waarin in fase 1 reeds sulfaatreductie plaatsvond.
- Melasse is als substraat minder geschikt dan ethanol. Melasse lijkt niet minder geschikt dan lactaat, tenzij het medium aangelooft wordt. Dan zijn de prestaties van lactaat duidelijk beter.

3.3.4 *Opmerkingen*

Bij het schudexperiment zijn nog enkele kritische opmerkingen te plaatsen. De eerste betreft de uitgevoerde redoxmetingen. Bij aanvang van het experiment werd aangenomen dat in de flessen, met aluminium dop en siliconen afsluitschijf, permeatie van zuurstof op een voldoende laag niveau zou zijn, zodat de resultaten er nauwelijks door beïnvloed zouden worden. Sommige resultaten doen echter toch permeatie vermoeden. Bovendien is onzeker in hoeverre de stikstofoverdruk tijdens de bemonstering van de schudflessen inlaat van zuurstof heeft voorkomen. Sommige resultaten van de redoxmetingen doen twifelen aan de effectiviteit ervan. Het is in ieder geval altijd beter dergelijke schudexperimenten in anaërobe kasten (glove-boxen) uit te voeren.

Het is onzeker wat voor invloed het schudden zelf heeft op de activiteit van de sulfaatreducerende bacteriën. Een andere belangrijke invloedsfactor op de activiteit van sulfaatreducerende bacteriën is de temperatuur. In de geconditioneerde ruimte heerste een constante temperatuur van 20°C. Een normale waarde voor grondwater is circa 10°C. Men moet dus bedenken dat in de praktijk de activering van de sulfaatreducerders langer kan duren.

3.4 **Kolomexperimenten**

Naast de schudexperimenten is het precipitatieproces uitgetest in een kolomsysteem, omdat in een grondkolom de bodemcondities veel beter benaderd worden dan met schudexperimenten. Daarnaast is door middel van een kolomsysteem bekeken of toepassing van de methode leidt tot

praktische problemen, zoals bijvoorbeeld verstopping van de bodem door de melassetoevoer [Suthersan, 1997].

3.4.1 Uitvoering kolomexperimenten

De kolomexperimenten zijn uitgevoerd met drie kolommen. De kolommen zijn aan de bovenkant dichtgemaakt met kunststof doppen met een aansluiting voor vloeistoftoevoer via teflon slangetjes. De onderkant van de kolommen is op dezelfde wijze afgesloten. Daarna zijn de kolommen van onderaf langzaam verzadigd met grondwater, door dit grondwater via slangetjes de kolom in te pompen, totdat het grondwater een peil had bereikt van ongeveer twee centimeter boven het grondoppervlak. Vervolgens is vier weken gewacht met de aanvang van de experimenten om de grond en het grondwater in de kolommen de kans te geven in evenwicht te komen. Daarnaast is bekeken of de redoxpotentiaal zonder toevoeging van substraat door microbiële activiteit zou dalen. Tijdens deze periode van evenwichtinstelling zijn geen grondwateranalyses uitgevoerd.

Na een evenwichtinstelling van vier weken, is door middel van het doorvoeren van verschillende oplossingen geprobeerd om microbiologische sulfaatreductie in de kolommen op gang te brengen.

Doordat met de pomp bodemoplossing wordt aangezogen aan de onderzijde van de kolom is boven het vloeistofpeil in de grondkolom een onderdruk gecreëerd, waardoor continu vers influent werd aangezogen. Het effluent is opgevangen in reageerbuizen. Een schematische weergave van de kolomopstelling is gegeven in figuur 8.

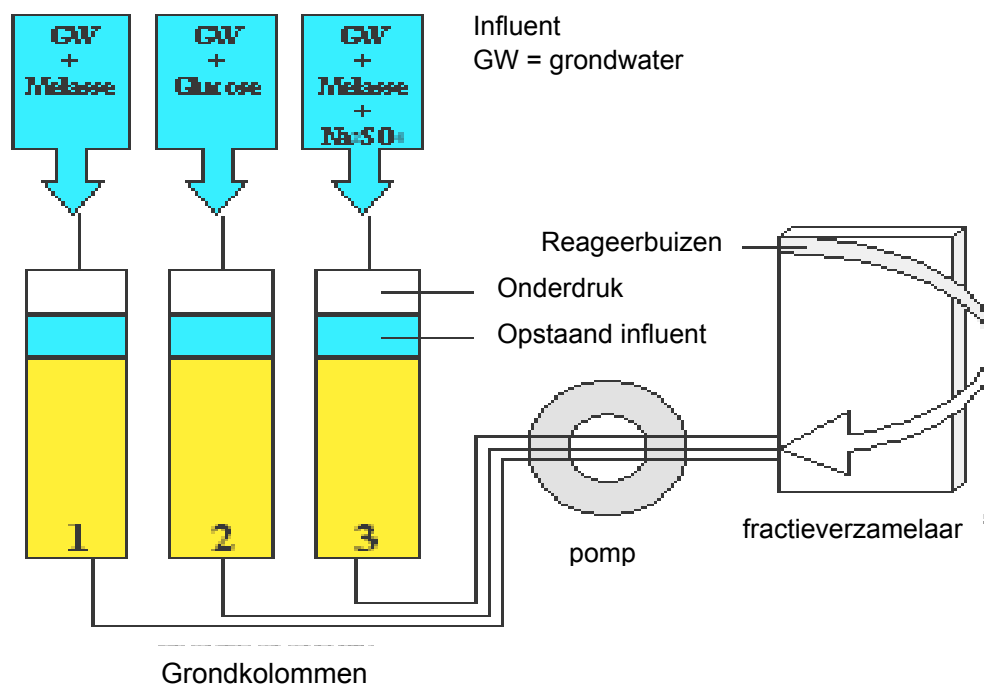


Fig. 8. Schematische weergave van de kolomopstelling met influenttoediening.

Het effluent is gedurende het gehele onderzoek geanalyseerd op zwavel (S), zink (Zn) en ijzer (Fe, zowel ongefilterd als gefiltreerd), totaal en opgelost organisch koolstof (resp. TOC en DOC), pH en gedurende een deel van het onderzoek ook de geleidbaarheid (EC).

De inhoud van de reageerbuizen die zijn geanalyseerd op S, Zn en Fe is aangezuurd om adsorptie van de elementen aan de buiswand te voorkomen en om microbiële groei in de reageerbuizen

tegen te gaan. De inhoud van de buizen die geanalyseerd zijn op TOC, DOC, pH en EC werd niet aangezuurd.

De doorlooptijd van de kolomexperimenten is onder te verdelen in 4 perioden:

- Periode 1: infiltratie van glucose;
- Periode 2: infiltratie van melasse;
- Periode 3: stimulering van het reductieproces;
- Periode 4: bepaling van de (ir)reversibiliteit van zinkprecipitatie.

Periode 1: Infiltratie van glucose

In januari 2000 is begonnen met het infiltreren van glucose met als doel om de aanwezige micro-organismen te activeren en daardoor de redoxpotentiaal te verlagen. Alle kolommen zijn van bovenaf geïnfiltrerd met een 0,01 M glucose-oplossing, nadat eerst het vloeistofpeil in de kolommen omlaag is gebracht tot het grondoppervlak.

Uit eerder onderzoek [Koekkoek, 1998] is gebleken dat een 0,01 M glucose-oplossing geschikt is, om de redoxpotentiaal voldoende te laten dalen. Al is het succes natuurlijk ook afhankelijk van andere factoren zoals bijvoorbeeld het aantal en de soort micro-organismen, aanwezigheid van nutriënten, pH, enzovoorts.

Periode 2: Infiltratie van melasse

Nadat de redoxpotentiaal in alle drie de kolommen voldoende daalde, is gestart met de toediening van de melasse aan kolom 1 en kolom 3. Voordat de melasse is toegediend is eerst weer het vloeistofpeil op de kolommen omlaaggebracht tot het grondoppervlak. Zo is een directe overgang van glucosetoediening naar melassetoediening bewerkstelligd, doordat vermenging van de twee oplossingen boven de grondkolom is tegengegaan. In kolom 2 is gecontinueerd met de toediening van 0,01 M glucose. Kolom 2 kan daardoor beschouwd worden als een blanco. Er kan op deze manier beter beoordeeld worden of bepaalde optredende processen toegeschreven kunnen worden aan de melassetoediening of niet.

Aan kolom 1 en kolom 3 is een melasse-oplossing toegediend die wat het totaal organisch stofgehalte (TOC) betreft zoveel mogelijk evenredig is aan de 0,01 M glucose-oplossing. In de melasse-oplossing die aan kolom 3 is toegediend, is extra zwavel opgelost, met als doel te bekijken of extra zwaveladditie de zinkprecipitatie bevordert. Extra zwavel is toegediend in de vorm van natriumsulfaat (Na_2SO_4). Er is voor gekozen de zwavelgift aan het grondwater te vervielfoudigen ten opzichte van kolom 1.

De pompsnelheid en dus de stroomsnelheid van het grondwater in de kolommen is gedurende periode 2 twee maal verlaagd. Het beoogde doel hiervan was driedig:

- Een verlaagde pompsnelheid resulteert in een langere verblijftijd van het zink in de kolommen. Op deze manier kon bekeken worden of een langere verblijftijd de sulfideprecipitatie zou bevorderen.
- Een verlaagde pompsnelheid zou kunnen resulteren in een verder verlaagde redoxpotentiaal. Het was namelijk mogelijk dat de daling van de redoxpotentiaal werd beperkt door de continue infiltratie van zuurstofrijk grondwater. Door deze infiltratie te verlagen zouden de micro-organismen meer zuurstof uit het grondwater kunnen verwijderen/consumeren, waardoor de redoxpotentiaal verder zou dalen.
- Een verlaagde pompsnelheid zou resulteren in een constantere hoeveelheid opgevangen effluent per tijdseenheid. Bij de hoogst gehanteerde pompsnelheid ontstonden er na verloop van tijd vaak luchtbellen in de afvoerslangetjes tussen de kolom en de pomp, wat resulteerde in een grote variatie in de hoeveelheid opgevangen effluent in de reageerbuizen. Een stagnerende aanzuiging van grondwater heeft een langere verblijftijd van het grondwater in de kolommen tot gevolg, waardoor de kolommen niet meer geheel vergelijkbaar zijn. Bovendien is

een constant effluentdebiet gemakkelijk als men bij de verwerking van de resultaten de verschillende parameters wil uitzetten tegen het volume geïnfiltreerd grondwater.

Periode 3: Stimulering van het reductieproces

Vanwege het uitblijven van microbiologische sulfaatreductie in alle kolommen is besloten het precipitatieproces te stimuleren, middels:

1. Het toedienen van natriumsulfide (Na_2S) in plaats van natriumsulfaat (Na_2SO_4) aan kolom 3;
2. Het enten van kolom 1 met sulfaatreducerende bacteriën.

In kolom 2 is gecontinueerd met de glucosetoediening en deze kan dus weer als blanco beschouwd worden.

Ad 1

Vanwege het uitblijven van biologische sulfaatreductie is de extra aan het grondwater van kolom 3 toegediende hoeveelheid zwavel niet meer toegevoegd als Na_2SO_4 maar als Na_2S .

Doel hiervan is:

- Te bekijken of het proces van zinksulfideprecipitatie puur chemisch gezien de zinkconcentraties in het grondwater blijvend in voldoende mate kan reduceren: in kolom 3 werd de microbiologische stap van het precipitatieproces (de sulfaatreductie) in principe overgeslagen.
- Na verloop van tijd werd weer teruggeschakeld naar extra zwaveltoediening in de vorm van Na_2SO_4 om te bekijken of nu wel sulfaatreducerende bacteriën actief zijn. Deze zouden dan in staat moeten zijn de aanvoer van sulfide te continueren, waardoor zink ook na de Na_2S -toediening neergeslagen wordt.

Ad 2

Vervolgens is aan kolom 1 ongeveer 20 ml sulfaatreducerend slib toegediend tezamen met 10 ml voedingsoplossing. Het influent van kolom 1 bleef in deze periode hetzelfde als in periode 3 met dit verschil dat nu in deze kolom de sulfaatgift aan het grondwater is verviervoudigd om er zeker van te zijn dat sulfaatgebrek niet de oorzaak is van uitblijvende groei van sulfaatreducerende bacteriën. Vanaf de slibtoediening werden *alle* kolommen weer geïnfiltreerd met het grondwater, dat bemonsterd was voor de schudproeven, met diverse toevoegingen.

Periode 4: Bepaling van de (ir)reversibiliteit

Aan het eind van de kolomexperimenten is bepaald of het bodemmateriaal weer snel aëroob kan worden en of het in periode 3 gevormde zinksulfide snel weer in oplossing gaat of geprecipiteerd blijft, met andere woorden of de zinksulfideprecipitatie bij aëroob wordende omstandigheden in hoge mate reversibel is of niet.

Voor de bepaling van de mate van irreversibiliteit van de zinksulfideprecipitatie zijn alle kolommen geïnfiltreerd met het initiële grondwater, zonder enige toevoegingen.

3.4.2 Resultaten kolomexperimenten

Periode 1: Infiltratie glucose

Het algemene beeld gedurende periode 1 is een snelle afname van TOC in het effluent van ongeveer 50%, wat duidt op de aanwezigheid van een aanzienlijke bacteriële activiteit. De redoxpotentiaal neemt door het zuurstofverbruik in periode 1 in alledrie de kolommen af tot minder dan –200 mV en de pH vertoont, gezien over de gehele periode, door de microbiële activiteit een lichte stijging met een tijdelijke piek bij kolom 1 en 3. Echter, gezien het feit dat de zwavelconcentraties in het effluent uiteindelijk gelijk zijn aan de influentconcentraties en de zink- en ijzerconcentraties hoog zijn, is sulfaatreductie in deze periode niet opgetreden. Het lage redoxpotentiaal is veroorzaakt door de activiteit van andere bacteriën.

Periode 2: Infiltratie melasse

Ook in periode 2 vindt geen sulfaatreductie plaats. Ondanks dat er geen sulfide gemeten wordt kan dit geconcludeerd worden aangezien er anders zwavel t.g.v. precipitatie uit de oplossing verdwijnt. De redoxpotentiaal daalt wel en blijft gehandhaafd op een constant niveau op ongeveer -150 mV. De zuurgraad stijgt in kolom 1 en 3 tot boven de $\text{pH} = 6$, maar neemt na verloop van tijd weer af. Dat kan waarschijnlijk worden gerelateerd aan de verhoging van de stroomsnelheid in de kolom, waardoor de bacteriële activiteit minder lang de samenstelling van het grondwater kan beïnvloeden, waardoor de pH minder verhoogd wordt.

Periode 3: Stimulering reductieproces

Tijdens periode 1 en 2 bleef de microbiologische sulfaatreductie uit. Daarom is in periode 3 besloten om het precipitatieproces te stimuleren middels het toedienen van slib dat sulfaatreducerende bacteriën bevat (kolom 1) en additie van sulfide (kolom 3). Uit de grafiek in figuur 9 blijkt, dat de zinkconcentratie in kolom 1 en 3 sterk daalt. Er wordt een zinkreductie gerealiseerd van meer dan 99%. In kolom 2, waar de glucosetoediening werd gehandhaafd, is geen zinkreductie waargenomen.

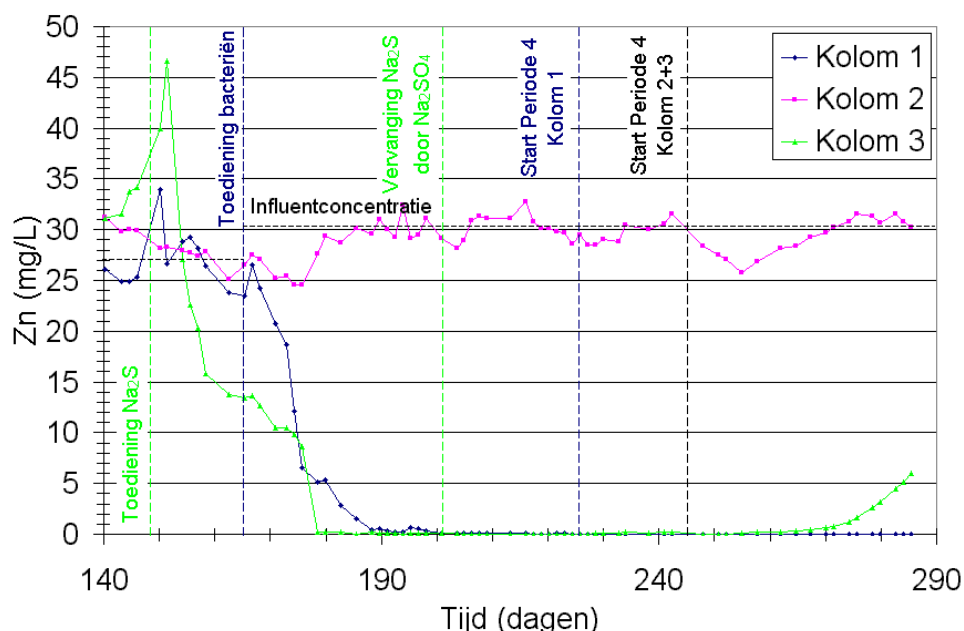


Fig. 9. Verloop van de zinkconcentratie in het effluent gedurende periode 3 en 4. Influentconcentraties zijn met een stippellijn aangegeven.

Periode 4: Irreversibiliteit

Ondanks het stoppen van de melassetoevoer blijft de redoxpotentiaal sterk verlaagd en worden de processen die in periode 3 zijn ingezet voortgezet. De pH blijft nog steeds verhoogd en de voortgezette sulfaatreductie heeft tot gevolg dat zwavel vrijwel geheel uit de oplossing verdwijnt. De zinkconcentratie bereikt zelfs nog lagere waarden dan in periode 3: er wordt een reductie bereikt van meer dan 99,9%.

Het experiment was te kort om te kunnen bepalen hoe lang de reeds gevormde zinksulfiden uit de oplossing blijven onder de condities van periode 4. Aangenomen dat eerst de minder stabiele ijzersulfiden geheel oplossen en vervolgens pas de zinksulfiden (zodat er geen gelijktijdige FeS-ZnS -overgangen en ZnS -oxidatie plaatsvinden), worden de effluentconcentraties aan zink in geval van ZnS -oxidatie hoger dan de influentconcentraties.

Analyses grond

Na de uitvoering van de experimenten is de grond bemonsterd en geanalyseerd op zinksulfide. Het gevormde ZnS is aangetoond met behulp van de zgn. SEM-EDAX techniek bij TNO-MEP. In de figuren 10 a en b zijn de elektronenmicroscopopnamen te zien bij twee verschillende vergrotingen.

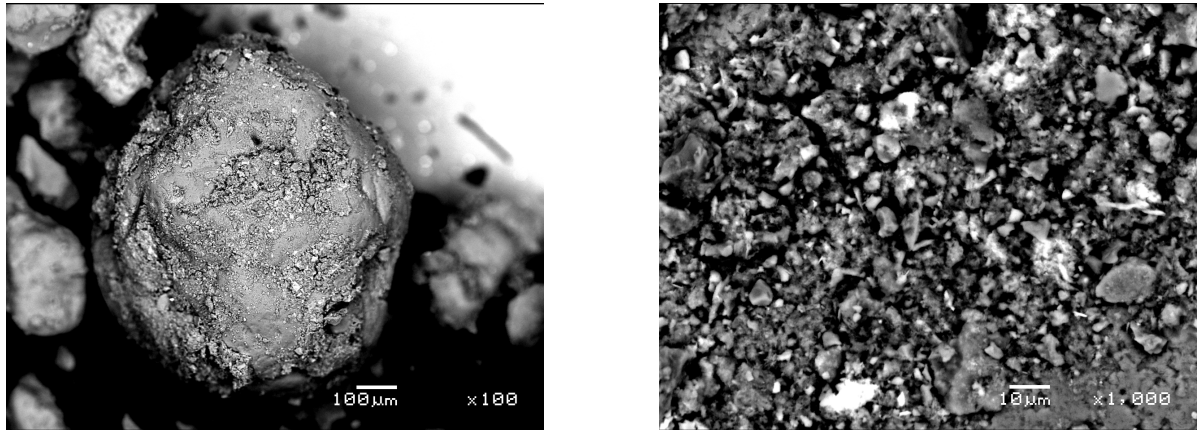


Fig. 10. Electronenmicroscopopnamen van het bodemmateriaal bij 100x (a) respectievelijk 1000x (b) vergroting. De witte vlekken duiden op vastgehechte metaalneerslagen.

Vervolgens kan van dit vastgehechte metaalneerslag een elementanalyse gemaakt worden om de samenstelling te bepalen. In figuur 11 is een van deze spectra weergegeven. Er zijn duidelijk twee zinkpieken en een zwavelpiek te zien, zodat de vorming van zinksulfideneerslag hiermee is aangetoond.

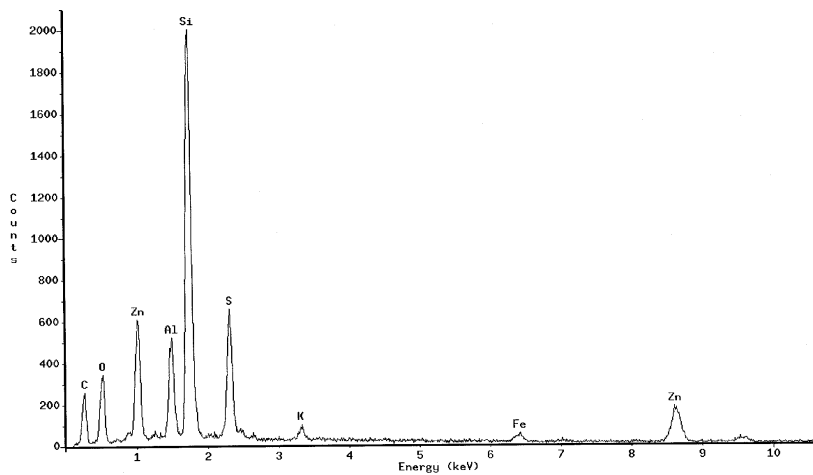


Fig. 11. SEM-EDAX analyse van een zinksulfide neerslag.

3.4.3 Conclusies kolomexperimenten

De belangrijkste conclusies die uit de kolomexperimenten worden getrokken, zijn:

- De substraten glucose en melasse zorgen wel voor een aanzienlijke bacteriële activiteit en een voldoende verlaging van de redoxpotentiaal (een sterkere verlaging dan in de schudexperimenten), maar toch worden sulfaatreducerende bacteriën niet geactiveerd.
- Additie van sulfaatreducerend slib en voedingsoplossing zorgt direct voor een grote activiteit van (onder andere) sulfaatreducerende bacteriën en voor een forse reductie van de zinkconcentratie (meer dan 99,9%!) tot ver onder de interventiewaarde.
- Additie van Na₂S kan ook zorgen voor een sterke reductie van de zinkconcentratie (meer dan 99,9%) tot ver onder de interventiewaarde. Na₂S-additie initieert echter geen biologische sulfaatreductie.
- Zn lijkt na de toediening van de sulfaatreducerende bacteriën eerder neer te slaan met het geproduceerde sulfide dan Fe. Ook in kolom 3 lijkt Zn eerder neer te slaan: na toediening van Na₂S verdwijnt alle zink uit de oplossing, terwijl een deel van het ijzer in oplossing blijft.
- De activiteit van sulfaatreducerende bacteriën verplaatst zich slechts langzaam over de kolom, maar de zinkprecipitatie verloopt behalve volledig ook snel.
- De biologische sulfaatreductie wordt na stopzetting van de melassetoevoer nog lang gecontinueerd. Het systeem is dus niet gevoelig voor (kortstondige) doorvoer van grondwater zonder substraat. De sulfaatreducerende bacteriën kunnen na het wegvallen van de melassetoevoer nog tenminste 2 maanden actief blijven door benutting van andere aanwezige substraten.
- Na verloop van tijd is er zodanig veel zink geprecipiteerd, waardoor de zinkconcentratie in de bodem de interventiewaarde zal overschrijden.

Opmerking

Evenals bij het schudexperiment kan gemeld worden dat de kolomproef voor de sulfaatreducerende bacteriën onder idealere omstandigheden (temperatuur circa 20 °C) is uitgevoerd dan voor de pilotproef het geval zal zijn. Waarschijnlijk is de activiteit en/of de groeisnelheid van de bacteriën, dus ook van de sulfaatreducerders, *in-situ* lager.

3.5 Conclusies en aanbevelingen laboratoriumonderzoek

Uit deze laboratoriumexperimenten blijkt dat ISMP werkt, echter met alleen melasse als koolstofbron slechts in beperkte mate. Hoewel in de bodem van nature al sulfaatreducerende bacteriën aanwezig zijn, werd pas echt succes geboekt, nadat geënt werd met slib en/of een voedingsoplossing werd toegediend. De toediening van een hulpstoffenreceptuur bestaande uit melasse, sulfaat en een voedingsoplossing is voor de bodem van de onderzoekslocatie voldoende om biologische sulfaatreductie te bewerkstelligen. Het toevoegen van slib met sulfaatreducerende bacteriën kan het proces aanzienlijk versnellen. Het gevormde sulfide vormt met het opgeloste zink zinksulfide-neerslagen die zich vervolgens vasthechten aan de bodemdeeltjes. De oorspronkelijke zinkconcentratie (30.000 µg/l), die de interventiewaarde ruim 37 maal overschrijdt, kon verlaagd worden tot zelfs beneden de streefwaarde voor grondwater (< 65 µg/l). Dat betekent een afname van de zinkconcentratie in het grondwater met meer dan 99 %.

Uit de schud- en kolomexperimenten blijkt dat een melasseconcentratie van ongeveer 1-5 gram melasse (puur product) per liter geschikt is voor de groei van sulfaatreducerende bacteriën. Zowel met lagere concentraties als met hogere concentraties zijn op een enkele uitzondering na geen goede resultaten geboekt. Aanbevolen wordt bij de pilotproef naast melasse ook een voedingsoplossing met macro en micro-nutriënten toe te dienen. Als vervolgens na enige tijd nog geen sulfaatreductie is opgetreden (en dus ook geen metaalprecipitatie) kunnen sulfaatreducerende bacteriën toegediend worden.

Complicatie bij de toepassing van ISMP bij de onderzoekslocatie is, dat de huidige redoxpotentiaal erg hoog is en dat er dus sprake is van een aëroob milieu. In dit milieu kunnen geen sulfaat-reducerende bacteriën geactiveerd worden. Dat betekent dat, nadat de redoxpotentiaal door middel van melassetoediening omlaag is gebracht, deze melassetoediening gecontinueerd moet worden. Zo niet, dan kunnen gevormde sulfideprecipitaten onder invloed van een continue toevoer van zuurstofrijk grondwater na verloop van tijd weer in oplossing gaan. Door de redoxpotentiaal te monitoren kan dit echter eenvoudig gecontroleerd worden.

Hierbij kan de aantekening gemaakt worden dat het eenmaal gevormde sulfaatreducerende systeem niet gevoelig is voor kortstondige oxiderende periodes. In de kolomproef zette de biologische sulfaatreductie ruim twee maanden vrijwel onverminderd door, terwijl geïnfiltrerd werd met zuurstofrijk en substraatloos grondwater. De proef werd daarna stilgezet, zodat verondersteld mag worden dat de biologische sulfaatreductie bij continuering hoogstwaarschijnlijk nog langer door had kunnen gaan.

Bij de uitvoering van de ISMP-techniek in het veld moet opgepast worden dat door de precipitatie van het zink op de vaste fase van de bodem de interventiewaarde van zink in grond op termijn niet wordt overschreden. Aanbevolen wordt om speciale aandacht te besteden aan de verspreiding van de zinkprecipitatie. Indien verspreid over een grote locatie op verschillende plaatsen melasse wordt geïnjecteerd wordt over de gehele locatie een zinkverontreiniging in de bodem gecreëerd. Vanuit dit oogpunt gezien is het aan te bevelen een reactief scherm te creëren, zodat de zinkverontreiniging geconcentreerd kan worden en na verloop van tijd ook verwijderd kan worden. Hierdoor wordt er geen zinkverontreiniging op de gehele onderzoekslocatie gecreëerd.

De ijzerconcentraties kunnen in het grondwater door de verlaagde redoxpotentiaal behoorlijk oplopen. In de experimenten is echter geen hinder ondervonden van deze hoge ijzerconcentraties in de zin dat het ijzer zou concurreren met het zink voor sulfideprecipitatie. Wel geldt hiervoor als randvoorwaarde dat er voldoende sulfide aanwezig moet zijn. De bufferende werking van ijzersulfide (FeS) voor zink is in de kolomproeven aangetoond. Extra verhoogde zinkconcentraties kunnen worden opgevangen en bovendien kunnen door de FeS-ZnS-omzetting langere aërobe perioden overbrugd worden zonder dat zink direct in oplossing komt.

Al met al zijn met dit onderzoek eventuele twijfels omtrent de toepasbaarheid van ISMP door middel van zinksulfideprecipitatie met melasse als koolstofbron in principe weggenomen. In principe, want de resultaten op laboratoriumschaal geven nog geen garantie in het veld. De resultaten van het onderzoek geven echter voldoende hoop op een succesvolle pilotproef.

UITVOERING PILOTPROEF ISMP

4.1 Inleiding

Fase 1 (het literatuur- en laboratoriumonderzoek) van het ISMP-project heeft voldoende gegevens opgeleverd om een ontwerp te maken voor de pilotproef die in fase 2 was voorzien. De resultaten van het laboratoriumonderzoek en de resultaten van het aanvullende onderzoek dat door de Wageningen Universiteit is uitgevoerd, vormden voor het consortium en de begeleidingscommissie een goede basis om het project voort te zetten in fase 2. De genoemde resultaten geven voldoende vertrouwen om de conclusie te rechtvaardigen dat de ISMP-techniek onder veldcondities succesvol kan zijn.

De specifieke doelstelling van de pilotproef (fase 2) is om de ISMP-techniek in het veld te testen. Op basis van de resultaten van de pilotproef wordt tevens de brede doelstelling van het project gerealiseerd. De brede doelstelling van het ISMP-project is om de praktische haalbaarheid van ISMP als in-situ saneringstechniek voor mobiele zware metalenverontreinigingen te onderzoeken.

4.2 Uitvoering pilotproef

4.2.1 Ontwerp pilotproef

In fase 2.1 is een voorlopig ontwerp van de pilotproef gepresenteerd. Dit ontwerp is gebaseerd op het principe van de Pull-Push-Pull (P3). Met dit type pilotproef zijn eerder goede ervaringen opgedaan (NOBIS: project 95-2-43. CUR, 2000, Gouda). In figuur 12 is schematisch het principe van de P3-pilot te zien.

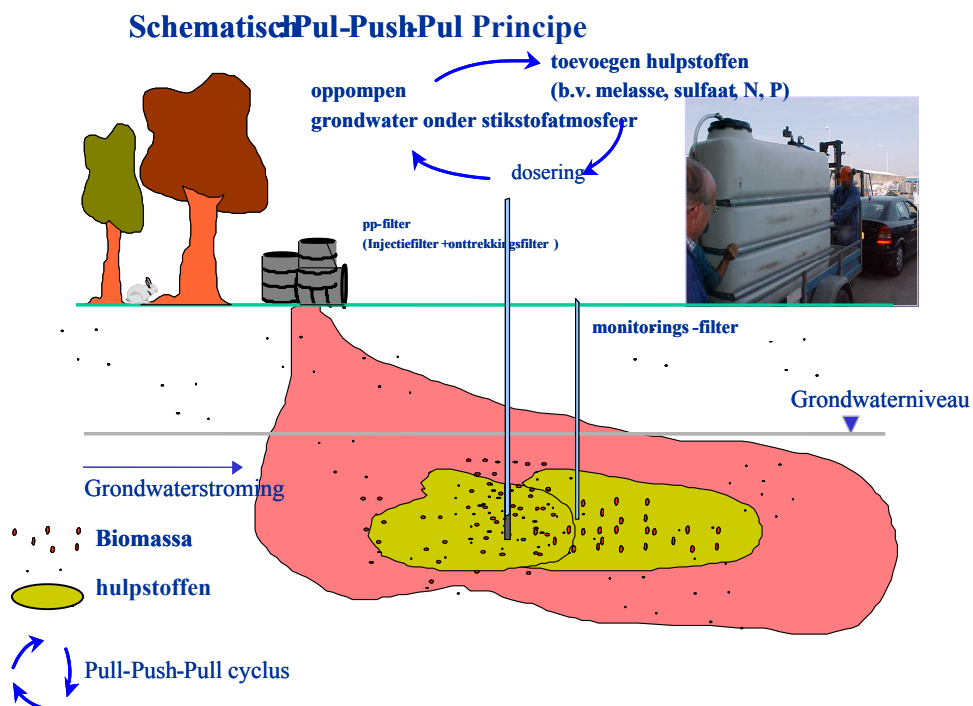


Fig. 12. Principe Pull-Push-Pull (P3) als pilottest.

De meest geschikte plaats voor de pilotproef is bepaald door een optimum te zoeken tussen wat op de bedrijfslocatie de minste hinder oplevert en waar de aanleg van het proefveld en de uitvoering van het onderzoek het eenvoudigst is. Daarbij is gekeken naar de bereikbaarheid van het proefveld voor de boorinstallatie en of de zinkconcentratie van het grondwater vergelijkbaar is met die in het laboratoriumonderzoek. Op basis van deze afwegingen is er voor gekozen om het proefveld nabij monitoringsfilter 2000 aan te leggen. Dit filter is tijdens fase 1 (najaar 1999) geplaatst en het laboratoriumonderzoek is met bodemmateriaal van de boring van dit filter (grond en grondwater) uitgevoerd. De zinkconcentratie is hier representatief (40.000 µg/l) voor de zinkverontreiniging op de locatie en is bovendien van een vergelijkbaar niveau als in het laboratoriumonderzoek is gemeten. Dit vereenvoudigt de vergelijkbaarheid van de laboratorium- en pilotresultaten.

Definitief ontwerp pilotproef fase 2.1

Bij het ontwerp van de pilot gelden de volgende doelstellingen:

1. Bepalen van de hulpstoffenreceptuur om zink met ISMP vast te leggen;
2. Bepalen in hoeverre het proces irreversibel (onomkeerbaar) is en onder welke condities irreversibiliteit van het proces is gewaarborgd.

De pilotproef is om deze reden in twee periodes ingedeeld:

- Periode 1: stimuleren van zinkprecipitatie door maximaal 4 injecties van hulpstoffen uit te voeren (duur 3-4 maanden);
- Periode 2: onderzoek naar irreversibiliteit (duur maximaal 3 maanden).

Tijdens de uitvoering van de pilotproef is in de planning rekening gehouden met de mogelijkheid dat na 4 maanden geen precipitatie van zinksulfide op zal zijn getreden. In dat geval zal geënt sulfaatreducerende biomassa worden toegevoegd aan de melasse. Deze optie is in fase 1.2 van het project besproken. Details over de mogelijkheid om te enten staan in de rapportage van het laboratoriumonderzoek (fase 1.2) beschreven. Dit rapport is op cd-rom in bijlage E toegevoegd aan dit rapport.

In het definitieve ontwerp van de pilot is het P3-principe gehandhaafd. Essentieel bij het uitvoeren van een P3-test is, dat de geohydrologische situatie in kaart is gebracht, zodat de snelheid en de richting van de grondwaterstroming bekend zijn.

Bij het ontwerp van het proefveld is uitgegaan van de volgende bestaande gegevens:

- Grondwaterstand circa 7 m-mv;
- De zinkverontreiniging is verticaal verspreid tot een diepte van 17 m-mv;
- De grondwaterstromingsnelheid is circa 30 m/jaar;
- De stromingsrichting van het grondwater is zuidoostelijk;
- De doorlatendheid van de bodem (K) is 35 m/dag;
- Er is geen versturende invloed op de stromingsrichting van de bestaande onttrekking met 2 diepewells ten behoeve van de huidige Pump & Treat sanering.

Om deze geohydrologische uitgangspunten te kunnen toetsen, is een waterpassing uitgevoerd. Op basis van de uitkomsten bleek, dat de stromingsrichting van het grondwater inderdaad zuidoostelijk is en de snelheid circa 30 m /jaar bedraagt.

Nadat de bovenstaande gegevens waren gecontroleerd is het definitieve proefveld aangelegd. Het proefveld bestaat uit 5 monitoringsfilters en 1 injectiefilter. Voor het injectiefilter is, om de kans op verstopping door biomassagroei te voorkomen, een diameter van 180 mm gekozen, met een filterstelling van 8-10 m-mv. De monitoringsfilters hebben een diameter van 60 mm en een filterstelling van 9-10 m-mv. De onderlinge afstand tussen de filters is zodanig gekozen, dat een

goede verhouding tussen de invloedsstraal van de injectie en de grondwaterstroming wordt verkregen.

Per injectie is 8 m^3 grondwater met hulpstoffen geïnjecteerd, overeenkomend met een verwachte invloedsstraal van ruim 2 meter. Hierbij is verondersteld dat het geïnjecteerde grondwater ruimtelijk gezien eerst een cilindervorm aanneemt met een straal van 2,2 m en een lengte van 2 m. In figuur 13 is de situering van de verschillende filters te zien.

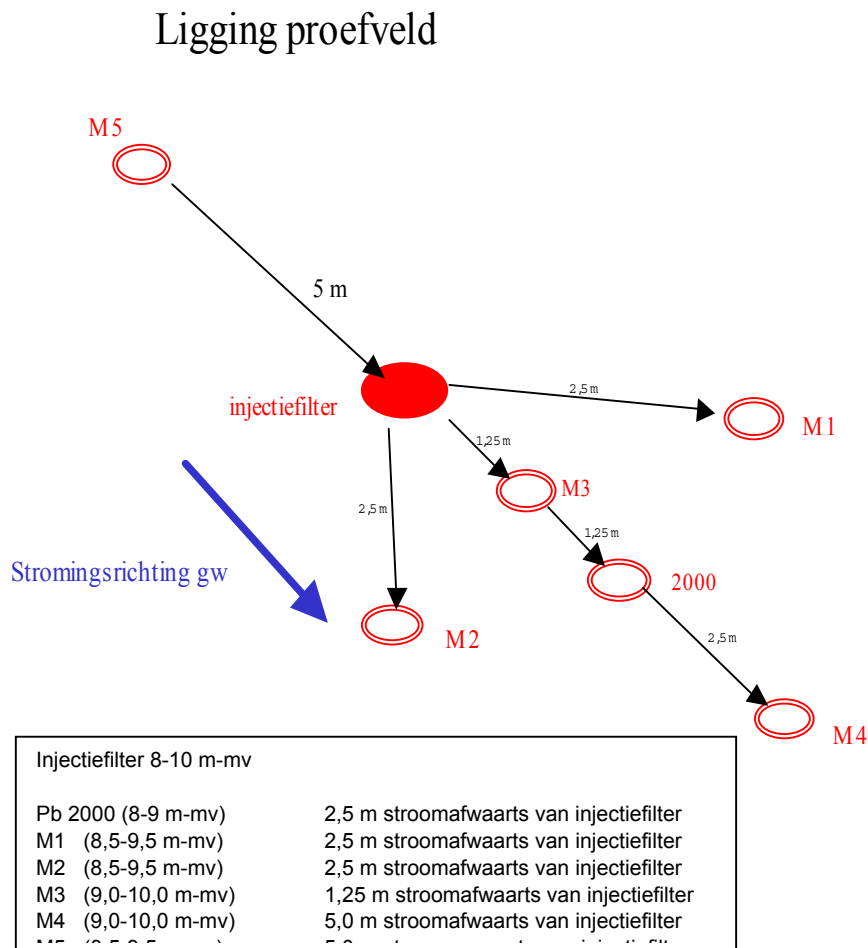


Fig. 13. Situering van de diverse filters op de pilotlocatie.

4.2.2 Hulpstoffenreceptuur

In totaal zijn tijdens de pilotproef twee injecties uitgevoerd. In tabel 6 zijn de geïnjecteerde stoffen en hoeveelheden vermeld. De doseringen zijn gebaseerd op het laboratoriumonderzoek (fase 1.2). De dosering is daarna gecorrigeerd voor mogelijke verdunning na injectie met ongeveer een factor 3. De 1^e injectie bestond uit melasse, natriumsulfaat en een hoeveelheid extra voedingsoplossing. Deze voedingsoplossing is nodig om de sulfaatreductie snel op gang te krijgen, maar is daarna waarschijnlijk niet meer nodig. Daarom is tijdens de tweede injectie de voedingsoplossing achterwege gelaten.

Tabel 6. Geïnjekteerde hulpstoffen tijdens ISMP-pilotproef (hoeveelheden / 8 m³ onttrokken en geïnfiltreerd grondwater)

Hulpstof	1e injectie 13-3-2002	2e injectie 22-5-2002
Gezuiverde melasse*	16 kg	32 kg
Natriumsulfaat	4 kg	8 kg
Voedingsoplossing *	400 ml	-

* De samenstelling is in bijlage D van dit rapport te vinden.

4.2.3 Monitoringsprogramma

Bemonsterings- en meetmethoden

Om betrouwbare analysegegevens te verkrijgen, zijn de grondwatermonsters genomen volgens de aangepaste norm NEN-5744-1991. Om te voorkomen dat een aanzienlijke hoeveelheid grondwater wordt opgepompt (zoals voorgeschreven in de norm) waardoor grote hoeveelheden melasse worden verwijderd, is besloten om zoveel water te onttrekken totdat een constante redoxpotentiaal werd gemeten. Vanaf dat moment is er een watermonster uit het betreffende filter genomen. Het redoxpotentiaal, zuurstofgehalte, pH en EC, zijn on-site bepaald met behulp van een doorstroomcel. De analyse van de chemische parameters is door het Sterlab geaccrediteerde laboratorium Analytico uitgevoerd. De gedetailleerde meetresultaten zijn weergegeven in bijlage C.

Nul- en eindmonitoring

Een nulmonitoring is in de eerste plaats uitgevoerd om de representativiteit van de pilotlocatie te bepalen. Daarnaast is de nulmonitoring uitgevoerd om de initiële zinkconcentratie te bepalen, zodat de hulpstoffenreceptuur kon worden opgesteld. Om goede verschilmetingen te krijgen is de pilotproef uitgevoerd op een plaats waar hoge concentraties zink zijn gemeten (tot 180.000 µg/l).

Naast de standaard grondwaterparameters (tabel 7) zijn in de nul- en eindmonitoring uitgebreide analyses uitgevoerd. De reden hiervoor is om mogelijke veranderingen bij andere grondwaterkwaliteitsparameters te kunnen vaststellen, zoals bij andere (zware) metalen. Dit betrof een uitgebreider pakket aan analyses dan tijdens de pilot zelf is geanalyseerd. De aanvullende parameters die in de nul- en eindmonitoring zijn meegenomen zijn in bijlage A van het deelrapport over de pilotproef (fase 2.1) vermeld. De analysecertificaten van het grondwater tijdens de nul- en eindmonitoring zijn weergegeven in bijlage B.

Tabel 7. Standaardparameters ISMP-pilot tijdens de proef (nul-monitoring, eindmonitoring)

Redox	Sulfaat
Zuurstof	DOC
EC	Zink
Temperatuur	pH*

* Gegevens periode 1 niet in bijlage C opgenomen i.v.m. foutieve pH-metingen

Periode 1: vastlegging van zink

De doelstelling van deze periode was om de condities voor het ISMP-proces te optimaliseren om een zo laag mogelijke zinkconcentratie te bereiken tot in ieder geval het niveau dat ook in het laboratoriumonderzoek is bereikt; de streefwaarde (65 µg/l). In tabel 7 zijn de monitoringsparameters vermeld, die in deze periode zijn gemeten.

In deze periode was het monitoringsprogramma gericht op het volgen van een aantal sleutelparameters om het al dan niet optreden van zinkprecipitatie vast te stellen. Het belangrijkste proces daarbij is de microbiologische sulfaatreductie.

Periode 2: Irreversibiliteit van het zinkprecipitatieproces

In deze periode zijn in principe dezelfde parameters gemeten als in periode 1. Deze periode is echter gericht op het bepalen van de tijdsduur, waarop de condities terugkeren naar de oorspronkelijke nulsituatie: hoge redoxpotentiaal ($>> 0$ mV), zuurstofgehalte $> 1,0$ mg/l, zinkgehalte circa $40.000 \mu\text{g/l}$.

4.3 Resultaten pilotproef

4.3.1 Nulmonitoring

De resultatentabel van de nulmonitoring is in bijlage C te vinden. In tabel 8 staan de concentraties van de belangrijkste ISMP-parameters van alle monitoringsfilters vermeld.

Tabel 8. Resultaten nulmonitoring 23-2-2002 pilotlocatie (belangrijkste parameters).

Filter	Redoxpotentiaal MV	Zinkconcentratie $\mu\text{g/l}$	Sulfaat mg/l
M1	+ 318	68.000	37
M2	+ 327	63.000	36
M3	+ 401	42.000	47
M4	+ 229	30.000	46
M5	+ 235	33.000	46
2000	+ 230	47.000	16
Injectie	+ 231	33.000	18
Monster labonderzoek (september 2000)	+ 460	31.280	45 (gemeten als opgelost S = 18 mg/l)

Op basis van de analyseresultaten kan worden geconcludeerd dat de concentraties aan zink en sulfaat representatief zijn voor de onderzoekslocatie. Deze bevinden zich in dezelfde orde van grootte (zie tabel 8) als de concentraties op andere plaatsen van het terrein, nabij de kern van de grondwaterverontreiniging. De gemeten onderlinge concentratieverschillen in het grondwater zijn te verklaren uit de heterogeniteit van de bodem, waardoor ruimtelijke verschillen in de zinkconcentratie kunnen ontstaan.

Ook de onderlinge waarden van de overige parameters vertonen weinig verschillen tussen het proefveld en elders op de locatie. Het proefveld is derhalve in zijn geheel (alle filters) als representatief beschouwd voor de bodemverontreiniging van de locatie.

4.3.2 Resultaten periode 1: Vastlegging van zink

In de figuren 14 tot en met 17 is het verloop van de belangrijkste grondwaterparameters van het proefveld grafisch weergegeven. De ontwikkeling van de redoxpotentiaal, het sulfaatgehalte, DOC-gehalte en het zinkgehalte zijn gemonitord. Het pH-verloop is niet weergegeven, omdat er twijfels bestaan over de betrouwbaarheid van de gebruikte meetapparatuur gedurende deze periode. Er zijn daarom geen betrouwbare meetwaarden van de pH beschikbaar.

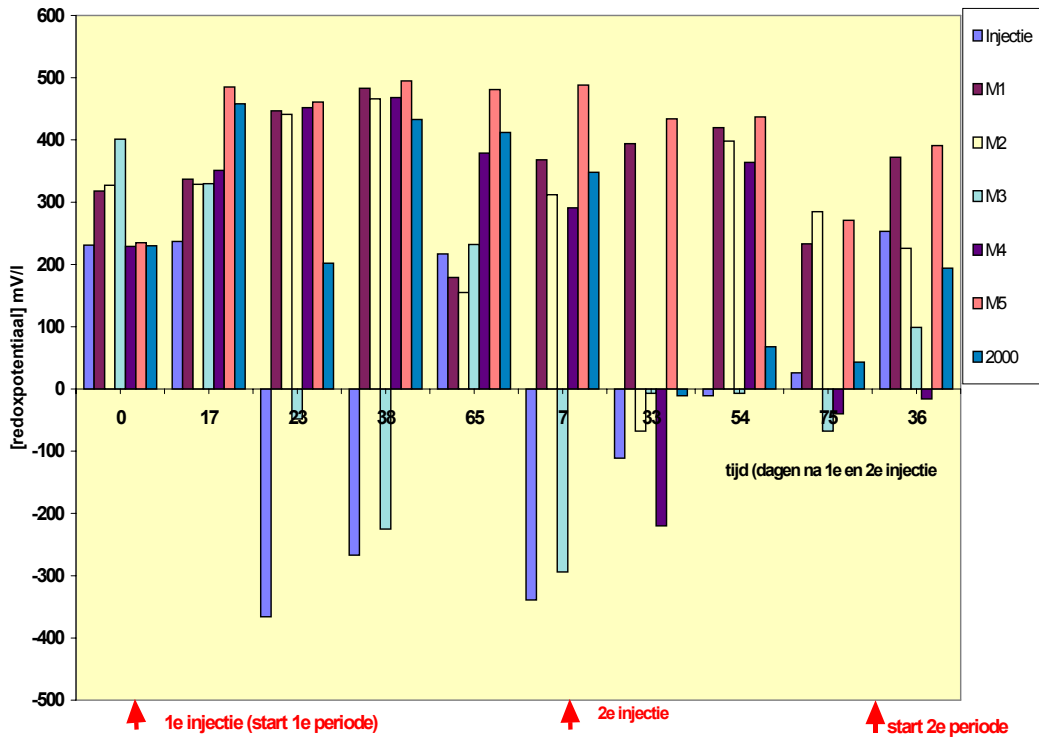


Fig. 14. Verloop redoxpotentiaal in proefveld.

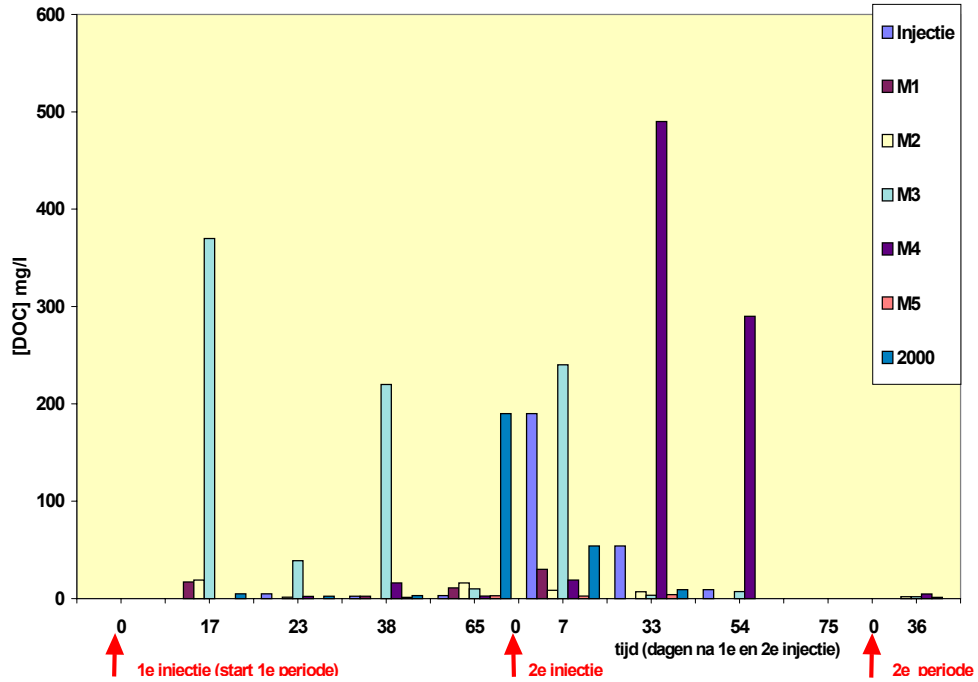


Fig. 15. Verloop DOC-gehalte in het proefveld tijdens periode van de pilotproef.

1^e injectie

De eerste injectie van melasse, natriumsulfaat en de nutriëntenoplossing heeft op 25 februari 2002 plaatsgevonden. Een indicatie voor het opstarten van het belangrijkste proces voor ISMP, de microbiologische sulfaatreductie, kan worden gezien in het verloop van de redoxpotentiaal. Deze daalt in het injectiefilter binnen 4 weken naar een negatieve waarde (< -300 mV, zie figuur 14). Op dit lage niveau is het optreden van sulfaatreductie waarschijnlijk. In een bodemonmonster van de locatie is in het lab aangetoond dat bij een redoxpotentiaal vanaf -100 mV of lager, de sulfaatreductie goed verloopt. De sulfidevorming zal dan ook plaatsvinden en er zal zinkprecipitatie optreden.

Behalve in het injectiefilter is ook een sterke daling van de redoxpotentiaal in monitoringsfilter M3 te zien. Dit is het meest nabijgelegen filter bij het injectiefilter en het ligt als zodanig binnen de invloedsstraal van de injectie.

Het DOC-gehalte is een maat voor de concentratie aan suikers die met de melasse zijn geïnjecteerd. Het DOC-gehalte is daarmee een maat voor de hoeveelheid beschikbare koolstofbron voor de sulfaatreducerende biomassa en geeft aan of sulfaatreductie kan optreden. Ook het verloop van het DOC-gehalte, weergegeven in figuur 15, laat zien dat de invloedsstraal in eerste instantie niet verder reikt dan tot M3. Het stroomopwaarts gelegen referentiefilter M5, vertoont geen verhoging van zowel het DOC-gehalte (2 mg/l) als het redoxpotentiaal (ca. +350 mV). Na 9 weken is in filter 2000 een verhoging van het DOC-gehalte zichtbaar, hetgeen een indicatie is, dat het grondwater in de verwachte zuidoostelijke richting (naar 2000 en M4) stroomt. De uiteindelijke DOC-concentraties liggen onder de concentraties van 500 mg/l, die verwacht werden bij een dosering van 2 kg melasse per m^3 grondwater. De DOC-concentraties waren in het injectiefilter en in M3 optimaal voor het ISMP-proces gedurende de periode van circa 70 dagen na de 1^e injectie.

Er vindt echter in meerdere filters (injectiefilter, M1, M2, M3 en 2000) een significante daling van het zinkgehalte plaats (zie figuur 17). De sterkste daling is in M3 opgetreden, waar het zinkgehalte met 89 % daalt van 42.000 $\mu\text{g/l}$ naar 4.800 $\mu\text{g/l}$.

Het verloop van het sulfaatgehalte (figuur 16) is moeilijker te koppelen aan het optreden van sulfaatreductie, omdat een daling van het sulfaatgehalte veroorzaakt kan worden door verdunning met omgevingswater met een veel lager sulfaatgehalte. Direct na injectie is een verhoogd sulfaatgehalte te verwachten door dosering van natriumsulfaat. Dit is goed te zien voor het injectiefilter en voor de filters M3 en M4. Door verdunning met toestromend grondwater, neemt het sulfaatgehalte snel af tot de achtergrondwaarde (40-50 mg/l). Als het sulfaatgehalte tot veel lagere waarden daalt dan de betreffende achtergrondwaarde, is dit een duidelijke aanwijzing dat er sulfaatverbruik door middel van sulfaatreductie optreedt.

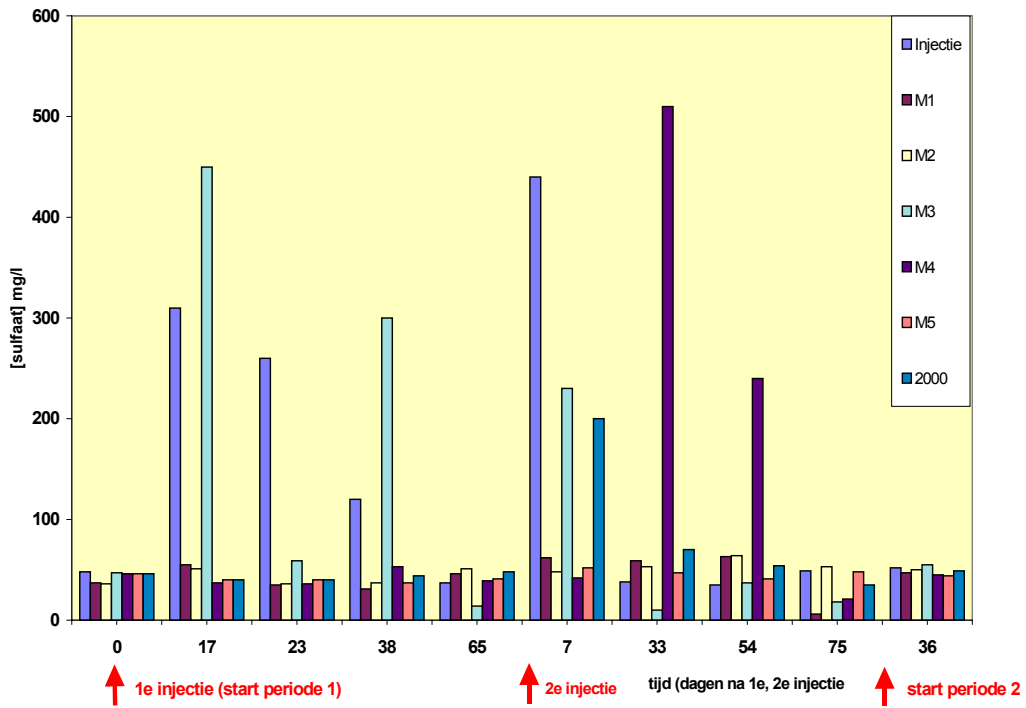


Fig. 16. Verloop sulfaatgehalte het proefveld.

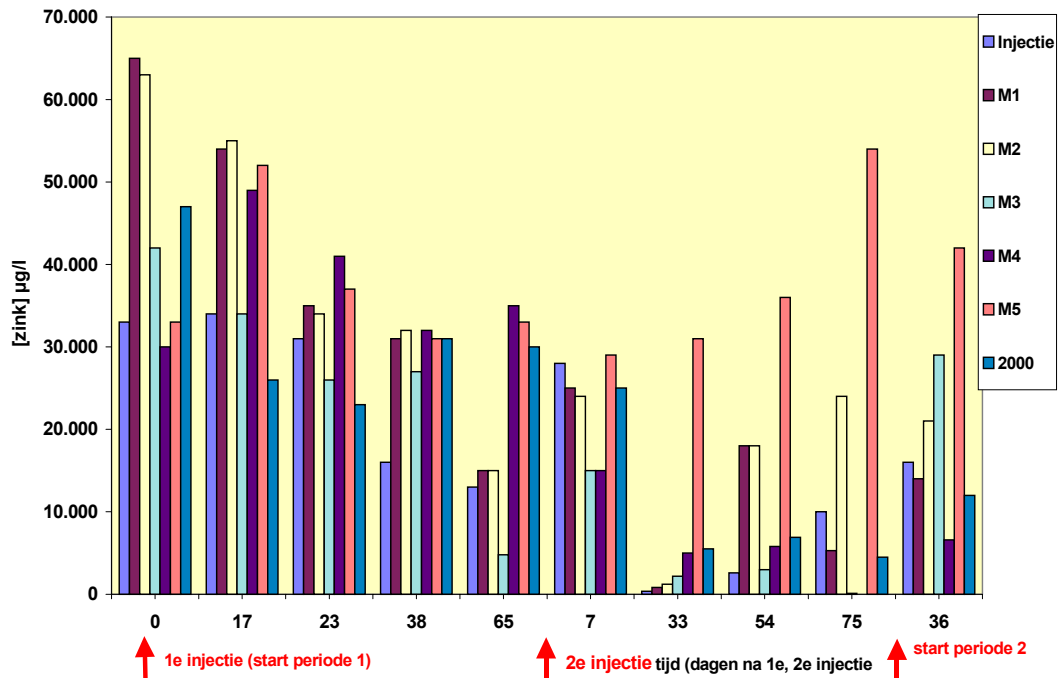


Fig. 17. Verloop zinkgehalte het proefveld.

2^e injectie

Op basis van de resultaten in de periode tot 10 weken na de 1^e injectie van hulpstoffen, bleek een tweede injectie noodzakelijk. De concentratie melasse (elektronenbron) moest worden verhoogd om ISMP-condities verder te optimaliseren. Hierbij gold de beperking, dat de dosering van melasse niet zonder restrictie kan worden verhoogd. Uit het laboratoriumonderzoek is gebleken dat bij hoge startconcentraties aan melasse (25 g/l of hoger) de sulfaatreductie geremd wordt.

Bij de 2^e injectie is een verdubbeling van de dosering toegepast in vergelijking met de 1^e injectie. Na de 2^e injectie komt het proces sneller op gang, hetgeen blijkt uit de snellere redoxdaling in het injectiefilter (figuur 14) en in M3. Dat is een indicatie dat het sulfaatreductieproces beter geadapteerd is dan na de eerste injectie. Bovendien blijkt, dat nu ook in de filters 2000 en M4 de redox daalt, stroomafwaarts van het injectiefilter. De verbeterde condities voor het ISMP-proces na de tweede injectie zijn bereikt.

In het injectiefilter wordt nu 450 mg/l DOC aangetroffen en bedraagt het sulfaatgehalte 440 mg/l. Op basis van de geïnjecteerde hoeveelheden werd een DOC-concentratie verwacht van 1.300 mg/l en een sulfaatgehalte van 336 mg/l. De DOC-concentratie is een factor 3 lager dan op basis van de werkelijke hoeveelheid melasse moet worden verwacht. Er is dus een groot deel van de DOC uit melasse niet terug te vinden in het grondwater. Mogelijk is adsorptie aan de matrix hier een verklaring voor. Deze geadsorbeerde koolstofbron (DOC) is mogelijk wel beschikbaar voor sulfaatreducerende bacteriën op de langere termijn.

De precipitatie van zink resulteert na de 2^e injectie in het injectiefilter en M3 in een lagere zinkconcentratie (figuur 17). Bovendien is er ook een daling van de zinkconcentratie in filter 2000, M2 en M4 te zien. In filter M5, het referentiefilter, is de zinkconcentratie vrijwel onveranderd gebleven, ook na de 2^e injectie.

In M4 daalde de zinkconcentratie verder tot de detectiegrens voor zink (< 10 µg/l). Rondom dit filter zijn de meest optimale condities voor zinkprecipitatie bereikt.

4.3.3 Resultaten periode 2: Irreversibiliteit zinkprecipitatie

Periode 2 is ingegaan vanaf het tijdstip dat de laagste zinkconcentraties zijn gemeten in M4. Vanaf dit tijdstip is onderzocht in hoeverre en in welk tempo de condities voor het ISMP-proces verslechteren, waardoor het met sulfide geprecipiteerde zink weer in oplossing gaat. Dit komt in feite neer op het vaststellen of, door toestroming van grondwater met een hoge redox en laag DOC-gehalte, het geprecipiteerde zink met vergelijkbare snelheid weer vrijkomt.

In de kolomproeven van het laboratoriumonderzoek uit fase 1.2 is gebleken dat de condities een zekere periode optimaal kunnen blijven. De toevoer van aëroob, zinkhoudend grondwater, afkomstig van de locatie gedurende een periode van enige maanden, leidde niet direct tot het weer oplossen van zink. Wel bleef de redox een negatieve waarde aanhouden. Daaruit wordt geconcludeerd dat het geprecipiteerde zink enige maanden redelijk stabiel kan blijven, mits de redox voldoende laag blijft (< -100 mV).

Strikt genomen is in de 2^e periode van de pilotproef niet zozeer de irreversibiliteit onderzocht, omdat eenmaal geprecipiteerd zink onder aërobe condities, theoretisch weer vrijkomt. Mogelijk is het weer in oplossing gaan van zink, door oxidatie van sulfide naar sulfaat, een traag proces. Hierdoor gaat verdunning van zink een rol spelen. De concentratie zink kan dan eventueel op een lager niveau terugkomen.

In periode 2 is na 36 dagen een monitoringsronde uitgevoerd. In tabel 9 zijn de resultaten van het meest kenmerkende monitoringsfilter, M4, vermeld. Ter vergelijking met de start van periode 2 zijn ook de resultaten van M3 en M5 (referentiefilter) meegenomen.

Tabel 9. Ontwikkeling ISMP-condities in M4 tijdens periode 2 in vergelijking met M3 en M5.

	Redox-potentiaal	DOC (mg/l)	PH	Sulfaat (mg/l)	Zink (µg/l)
M4 Start periode 2 (eindmonitoring periode 1)	- 40	-	5,1	21	<10
M4 Monitoring periode 2 (dag 36, periode 2, 112 dagen na 2e injectie)	- 16	5	4,6	45	6.600
M3 dag 36, periode 2	+ 99	2	4,3	55	29.000
M5 dag 36, periode 2	+ 390	1	3,0	44	42.000

Na 36 dagen in de 2^e periode, ofwel 112 dagen na de 2^e injectie, verslechteren de condities voor het ISMP-proces. De stijging van de zinkconcentratie in M4 lijkt voornamelijk veroorzaakt door toestroming van grondwater uit de richting van M3 en M5. Aangezien er geen gesloten zinkbals kan worden opgesteld, is dit niet te onderbouwen met een balansberekening.

Uit de resultaten van periode 2 is af te leiden dat gedurende 8 weken na een injectie van hulpstoffen (gerekend vanaf de 2^e injectie), geen stijging van de zinkconcentratie is te verwachten.

4.4 Conclusies pilotonderzoek

Tijdens de pilotproef, die in het kader van fase 2.1 van het ISMP-project is uitgevoerd, is onder veldcondities de effectiviteit onderzocht van de in fase 1 door de Wageningen Universiteit ontwikkelde hulpstoffenreceptuur. Deze hulpstoffen bestaan uit melasse, natriumsulfaat en een specifieke nutriëntenoplossing die in de laboratoriumfase is ontwikkeld.

De pilotproef is uitgevoerd als een zogenaamde Pull-Push-Pull (P3)-proef. In de proef zijn 2 periodes onderscheiden; de 1^e periode, waarin de mate van vastlegging van zink door het ISMP-proces is onderzocht na injectie van de hulpstoffen en een 2^e periode, waarin de irreversibiliteit is getest.

Tijdens de 1^e periode hebben er 2 injecties plaatsgevonden. Na de 1^e injectie is binnen 4 weken het ISMP-proces aantoonbaar opgetreden. Een beperkte adaptatiefase is nodig voordat een daling van de zinkconcentratie, gemeten in het grondwater binnen de proeflocatie, kon worden vastgesteld. De daling van de zinkconcentratie was het directe gevolg van optredende sulfidevorming door biologische sulfaatreductie, die werd gestimuleerd door de injectie van de hulpstoffen. Omdat bij de 1^e injectie rekening is gehouden met een beperkte verdunning van de hulpstoffen, bleek een 2^e injectie noodzakelijk om de condities voor het ISMP-proces verder te optimaliseren. De condities voor zinkprecipitatie zijn na de 2^e injectie verder verbeterd. Het zinkgehalte is gedaald van circa 40.000 µg/l naar < 10 µg/l, een concentratie die ver beneden de streefwaarde voor zink ligt (65 µg/l). Deze daling komt overeen met een reductie van de zinkconcentratie van meer dan 99%.

In periode 2 van de pilotproef is de stabiliteit van het geprecipiteerde zink gemonitord. In deze periode bleek dat de zinkconcentratie na 5 weken een stijgende tendens vertoonde. Deze stijging was waarschijnlijk vooral het gevolg van de toestroom van 'aëroob' zinkhoudend grondwater uit de omgeving van de pilotlocatie. Omdat het niet mogelijk was om op basis van de resultaten

een “gesloten” balans van de zink op te stellen, is het overheersen van dit effect op de zinkconcentratie niet met een berekening aan te tonen.

De centrale vraag bij dit proces is, hoe snel zink weer in oplossing gaat, als de condities naar de oorspronkelijke aërobe condities zijn teruggekeerd. Aangenomen kan worden dat zink weer in oplossing gaat door het reversibele karakter van zinkprecipitatie. Mogelijk is de snelheid waarbij zink weer vrij komt, lager dan de precipitatiesnelheid.

Voor ISMP is eigenlijk een andere benadering van het aspect irreversibiliteit van het proces nodig. In feite is van belang in welke mate en met welke frequentie de condities voor het optimaal verloop van het ISMP-proces moeten worden bijgestuurd. Deze sturing moet zodanig zijn, dat toestromend ‘aëroob’ grondwater niet direct leidt tot een stijging van de metaal(zink) concentraties. Als irreversibiliteit op deze wijze wordt beschouwd, kan het worden vertaald naar een praktische richtlijn voor herinjectie van hulpstoffen.

Uit de pilotproef is af te leiden dat voor de proeflocatie na 2 maanden herinjectie nodig is. De verwachting is dat deze 2-maandelijke frequentie in de tijd zal afnemen, mogelijk door het vrijkomen van in eerste instantie niet afbreekbare bestanddelen uit de melasse. Deze bestanddelen kunnen alsnog als koolstofbron beschikbaar komen. Gezien de hoge snelheid van de grondwaterstroming (ongeveer 30 m/j of 0,1 m/dag) op de pilotlocatie, zal de frequentie voor herinjectie voor andere locaties mogelijk aanzienlijk lager kunnen zijn.

Uit de pilotproef volgt dat ISMP voor sanering van de zinkverontreiniging op de pilotlocatie onder veldcondities kan werken. Binnen 4 weken zijn de veldcondities zodanig te optimaliseren, dat deze voor zinkprecipitatie optimaal zijn (redox < -100 mV, pH > 5). Door de hoge grondwaterstromingssnelheid is het cruciaal om herhaaldelijk voldoende hulpstoffen (koolstofbron+sulfaat) te doseren, omdat de betreffende concentraties aan koolstofbron en sulfaat snel te laag worden om het proces nog verder te laten verlopen.

EINDCONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

5.1 Conclusies

Op basis van het onderzoek naar de werking van ISMP wordt een aantal conclusies getrokken. Enerzijds dient opgemerkt te worden, dat deze conclusies zijn gebaseerd op onderzoek op één specifieke locatie, anderzijds is het onderzoek diepgaand ingegaan op een aantal fundamentele aspecten van sulfaatreductie en precipitatie van metaalsulfiden. Hierbij geldt enige terughoudendheid met het vertalen naar andere zware metalen dan zink en/of andere locaties. In hoofdstuk 6 wordt beschreven welke stappen moeten worden genomen op andere locaties om te achterhalen of ISMP daar haalbaar is.

Literatuuronderzoek

Er zijn vier verschillende additiesystemen onderzocht, waarbij telkens een andere stof aan het grondwater wordt toegevoegd om precipitatie op gang te brengen. Van vier onderzochte additiesystemen (carbonaat, hydroxide, fosfaat en sulfide) is het sulfidesysteem, mits de juiste condities aanwezig zijn, dan wel gecreëerd worden, de meest veelbelovende precipitatietechniek. Onder reducerende condities en in aanwezigheid van een geschikte koolstofbron wordt in grondwater aanwezig sulfaat door sulfaatreducerende bacteriën gereduceerd tot sulfide (S^{2-}). Dit sulfide vormt met aanwezige metaalionen, in afwezigheid van zuurstof, stabiele neerslagen. Middels modelberekeningen is aangetoond dat zinkconcentraties verlaagd kunnen worden tot ver beneden de interventiewaarde.

Zowel locatiegebonden bodemchemische aspecten (redoxtoestand, pH, competitie, etc.) als microbiologische aspecten (bacteriesoort, voedingstoestand, etc.) spelen een belangrijke rol bij het wel of niet slagen van de *in-situ* metaalprecipitatie m.b.v. het sulfaat/sulfide systeem. Mede daarom is het belangrijk om de verontreinigde locatie goed te karakteriseren.

Laboratoriumonderzoek

In-Situ Metaal Precipitatie (ISMP) met alleen melasse als koolstofbron blijkt slechts in beperkte mate mogelijk. In de bodem zijn van nature al sulfaatreducerende bacteriën aanwezig, maar in sommige gevallen is pas echt succes geboekt in die gevallen waarbij geënt werd met slib en/of waarbij een voedingsoplossing werd toegediend. Vaak is de activiteit van de van nature aanwezige sulfaatreducerende bacteriën te gering. De toediening van melasse, sulfaat en een voedingsoplossing zal in de meeste gevallen voldoende zijn om biologische sulfaatreductie te bewerkstelligen. Het toevoegen van slib met sulfaat-reducerende bacteriën (SRB) kan het proces aanzienlijk versnellen. Het gevormde sulfide vormt vervolgens met de zink in oplossing zinksulfideneerslagen die zich vasthechten aan de bodemdeeltjes. De oorspronkelijke zinkconcentratie (30.000 $\mu\text{g/l}$) is zelfs verlaagd tot beneden de streefwaarde (= 65 $\mu\text{g/l}$) voor grondwater. Dat betekent een afname van de zinkconcentratie in het grondwater met meer dan 99%.

Uit de schud- en kolomexperimenten blijkt, dat een melasseconcentratie van ongeveer 1-5 gram melasse (puur product) per liter geschikt is voor de groei van sulfaatreducerende bacteriën. Daarnaast is een voedingsoplossing met macro- en micronutriënten noodzakelijk om de sulfaatreductie te stimuleren.

Een complicatie bij de toepassing van ISMP op de onderzoekslocatie is, dat het grondwater aëroob (zuurstofrijk) is. In dit milieu kunnen geen sulfaatreducerende bacteriën geactiveerd worden. Dat betekent dat, nadat de redoxpotentiaal door middel van melassetoediening omlaag is ge-

bracht, deze melassetoediening (in beperkte mate) gecontinueerd moet worden, om de sulfaat-reducerende bacteriën actief te laten blijven. Het is waarschijnlijk dat een zone die eenmaal anaëroob is, met een lagere melassedosering kan worden gehandhaafd dan de eerste dosering. Door omslag van anaërobe condities naar aërobe condities, kunnen gevormde sulfideprecipitaten onder invloed van een continue toevoer van zuurstofrijk grondwater na verloop van tijd weer in oplossing gaan. Hierbij kan de aantekening gemaakt worden dat het eenmaal gevormde sulfaat-reducerende systeem niet gevoelig is voor kortstondige oxiderende periodes. In de kolomproef, waar nog voldoende melasse aanwezig was, zette de biologische sulfaatreductie ruim twee maanden vrijwel onverminderd door, terwijl geïnfilteerd werd met zuurstofrijk en substraatloos grondwater. De proef werd daarna stilgezet. Verondersteld mag worden dat de biologische sulfaatreductie bij continuering hoogstwaarschijnlijk nog langer door had kunnen gaan.

De ijzerconcentraties kunnen in het grondwater door de verlaagde redoxpotentiaal behoorlijk oplopen. Tijdens het laboratoriumonderzoek is echter geen hinder ondervonden van deze hoge ijzerconcentraties, in de zin dat het ijzer zou concurreren met het zink voor sulfideprecipitatie. Wel geldt als randvoorwaarde dat voldoende sulfide aanwezig moet zijn om zowel ijzer- als andere metaalsulfideneerslagen te kunnen laten vormen.

Pilotproef

Tijdens de pilotproef is onder veldcondities de werking van ISMP onderzocht. Daarbij is een hulpstoffendosering gebruikt, bestaande uit een melasse, natriumsulfaat en specifieke nutriënten die in de laboratoriumfase zijn getest. De pilotproef is uitgevoerd als een zogenaamde Pull-Push-Pull (P3)-proef. De proef is verdeeld over twee periodes: de eerste periode, waarin de mate van vastlegging van zink (door het ISMP-proces) is onderzocht na injectie van de hulpstoffen en een tweede periode, waarin de irreversibiliteit is getest.

Tijdens periode 1 is, na de 1^e injectie, binnen 4 weken het ISMP-proces aantoonbaar opgetreden. Deze beperkte adaptatiefase is noodzakelijk voordat (ter plaatse van de proeflocatie) een daling van de zinkconcentratie kon worden vastgesteld. De daling van de zinkconcentratie was een direct gevolg van optredende sulfaatreductie in de bodem, die werd gestimuleerd door de injectie van de hulpstoffen. Omdat bij de eerste injectie rekening is gehouden met een beperkte verdunning van de hulpstoffen, bleek een 2^e injectie noodzakelijk om de condities voor het ISMP-proces verder te optimaliseren. De condities voor zinkprecipitatie zijn na de 2^e injectie verder verbeterd. Er is lokaal een daling van het zinkgehalte vastgesteld van circa 40.000 µg/l naar < 10 µg/l, een concentratie die ver beneden de streefwaarde voor zink ligt (65 µg/l).

In periode 2 van de pilotproef is de stabiliteit van het ISMP-proces gemonitord. In deze periode bleek dat de zinkconcentratie na 5 weken een stijgende tendens vertoonde. Deze stijging was waarschijnlijk vooral het gevolg van de toestroom van 'aëroob', zinkhoudend grondwater uit de omgeving van de pilotlocatie. Omdat het niet mogelijk was om op basis van de resultaten een 'gesloten' balans van zink op te stellen, is het overheersen van dit effect op de zinkconcentratie niet met een berekening aan te tonen. Op basis daarvan kunnen geen duidelijke conclusies worden getrokken over de irreversibiliteit van het geprecipiteerde zink.

Uit de pilotproef is af te leiden dat voor de proeflocatie na 2 maanden herinjectie nodig is. De verwachting is dat deze 2-maandelijke frequentie in de tijd zal afnemen, mogelijk door het vrijkomen van in eerste instantie niet afbreekbare bestanddelen uit de melasse. Deze bestanddelen kunnen alsnog als koolstofbron beschikbaar komen. Gezien de hoge snelheid van de grondwaterstroming (ongeveer 30 m/j of 0,1 m/dag) op de pilotlocatie, zou de frequentie van herinjectie voor andere locaties naar verwachting aanzienlijk lager kunnen zijn.

Resumerend kan op basis van de resultaten van het onderzoek op de pilotlocatie worden geconcludeerd dat ISMP voor de sanering van de zinkverontreiniging op de betreffende onderzochte locatie werkt. Vooral qua kosten en effectiviteit is ISMP een saneringsmethode die het meest geschikt is voor de betreffende locatie.

Binnen 4 weken zijn de condities voor zinkprecipitatie optimaal (redox < -100 mV, pH > 5). Door de hoge grondwaterstromingssnelheid is het wel cruciaal om herhaaldelijk hulpstoffen (koolstofbron + sulfaat) te doseren, omdat de concentratie van deze stoffen snel te laag zal worden om het proces op gang te houden.

5.2 Aanbevelingen

Voor ISMP is eigenlijk een andere benadering van het aspect irreversibiliteit van het proces nodig. In feite is van belang in welke mate en met welke frequentie de condities voor het optimaal verlopen van het ISMP-proces moeten worden bijgestuurd. Deze sturing moet zodanig zijn, dat toestromend 'aëroob' grondwater niet direct leidt tot een stijging van de metaal(zink)concentraties. Als irreversibiliteit op deze wijze wordt beschouwd, kan het worden vertaald naar een praktische richtlijn voor herinjectie van hulpstoffen. Aanbevolen wordt om verder onderzoek uit te voeren naar de mate van irreversibiliteit van het metaalprecipitatieproces.

Bij de uitvoering van de ISMP-techniek in het veld moet opgepast worden dat door de precipitatie van het zink op de vaste fase van de bodem de interventiewaarde van zink in grond op termijn niet wordt overschreden. Aanbevolen wordt om speciale aandacht te besteden aan de verspreiding van de zinkprecipitatie. Indien verspreid over een groot oppervlak op verschillende plaatsen melasse wordt geïnjecteerd wordt over de gehele locatie een zinkverontreiniging in de bodem gecreëerd. Vanuit dit oogpunt gezien is het aan te bevelen een reactief scherm te creëren, waardoor de zinkverontreiniging geconcentreerd kan worden en na verloop van tijd ook verwijderd kan worden. Hierdoor wordt er geen zinkverontreiniging op de gehele onderzoekslocatie gecreëerd.

Ondanks de goede resultaten die zijn geboekt tijdens de pilotproef, zijn er nog geen full-scale ervaringen opgedaan. Aanbevolen wordt om de proeflocatie op de betreffende locatie op te schalen naar een full-scale scenario om de gehele zinkverontreiniging aan te pakken. In hoofdstuk 6 wordt een full-scale scenario voor de betreffende locatie beschreven. Voorafgaand dient eerst overlegd te worden met het bevoegd gezag. In overleg met en met toestemming van het bevoegd gezag zou in-situ metaalprecipitatie als saneringsmethode kunnen worden ingezet. Daarnaast kan de ISMP-techniek worden gebruikt als methode, waarbij de zogenaamde 'stabiele eindsituatie' bij een verontreiniging op een bepaalde locatie wordt gecreëerd. Ook hierbij geldt dat vooraf overleg moet worden gepleegd met het bevoegd gezag.

TOEPASSING ISMP IN DE PRAKTIJK

6.1 Algemeen

Aan de hand van de resultaten, zoals beschreven in dit rapport, is geconcludeerd dat, voor de zinkverontreiniging in het grondwater op de betreffende onderzoekslocatie, ISMP een geschikte saneringsmethode is. In dit hoofdstuk wordt voor de pilotlocatie beschreven hoe de saneringsmethode kan worden opgeschaald om de volledige zinkverontreiniging aan te pakken, gebruikmakend van in het ISMP-project ontwikkelde kennis.

Omdat per locatie de chemische, fysische en biologische omstandigheden in de bodem van elkaar verschillen, is een stappenplan opgesteld om te kunnen beoordelen of ISMP bij een zinkverontreiniging mogelijk is. In dit stappenplan wordt beschreven welke stappen moeten worden genomen om te beoordelen of ISMP een techniek is, die op een specifieke locatie kan worden toegepast om een mobiele zinkverontreiniging te verwijderen uit het grondwater.

Naast mobiele zinkverontreinigingen in het grondwater zijn er ook locaties die kampen met een andere mobiele (zware) metalenverontreiniging in het grondwater. Daarom is in dit hoofdstuk ook beschreven voor welke metalen, naast zink, de ISMP-methode ook een oplossing zou kunnen bieden.

6.2 ISMP als full-scale saneringstechniek voor de pilotlocatie

De engere doelstelling van het ISMP-project is om voor de locatie waar de pilot is uitgevoerd, de haalbaarheid van ISMP als goedkoper saneringsalternatief voor het huidige "Pump & Treat"-systeem te onderzoeken. In het rapport is geconcludeerd dat "Pump and Treat" een dure en niet efficiënte saneringsmethode is. Op basis van de resultaten van de pilot blijkt dat ISMP qua techniek geschikt is, zodat opschaling van ISMP als saneringsmethode zinvol is.

In de pilot is vastgesteld dat er een hulpstoffenreceptuur voor het ISMP-proces beschikbaar is, die de zinkconcentratie in het grondwater in meer dan voldoende mate terugbrengt (\ll streefwaarde voor zink = 65 $\mu\text{g/l}$). Er is echter ook gebleken, dat de concentratie van de essentiële stoffen, die nodig zijn voor het goed verlopen van het ISMP-proces (sulfaat en een koolstofbron) binnen 8 weken kan dalen tot de oorspronkelijke lage achtergrondconcentratie. Dit is het gevolg van een hoge "verduunningssnelheid", vanwege de hoge stroomsnelheid van het grondwater. De mogelijkheid om herinjecties van hulpstoffen uit te voeren of eventueel continue injectie met een lage dosis, is dan een belangrijk deel van het praktijkontwerp.

Cruciaal voor de praktijktoepassing is de wijze waarop de benodigde hulpstoffen aan het grondwater worden gedoseerd. Hierbij moet worden gezocht naar een optimalisatie van enerzijds de effectiviteit van ISMP en anderzijds de kosten van de injectie (bijvoorbeeld voor aanleg en onderhoud van het systeem en de hoeveelheid hulpstoffen).

Verder moet rekening worden gehouden met het feit dat de precipitatie van zink op den duur een zinkverontreiniging in de vaste fase van de bodem zou kunnen creëren. Daarnaast moet er rekening mee worden gehouden dat het bedrijfsproces geen of zo min mogelijk hinder mag ondervinden van de saneringstechniek. Daarom is het niet verstandig om op de betreffende pilotlocatie over het gehele terrein melasse te injecteren.

Een mogelijk praktijkontwerp, waarin deze optimalisatie toepasbaar is voor de betreffende locatie, is injectie van hulpstoffen in een "scherm". Hiermee wordt voorkomen dat een eventuele grondverontreiniging over de gehele locatie wordt gecreëerd en dat het bedrijfsproces veel hinder zal ondervinden van de sanering.

Nadat de zinkverontreiniging in het grondwater is geminimaliseerd kan vervolgens het verontreinigde 'scherm' verwijderd worden. Vervolgens kan de verontreiniging definitief worden verwijderd.

Een scherm, of: reactieve barrière, kent verschillende uitvoeringsvormen. In SKB-verband is een project uitgevoerd, waarin een reactieve barrière is gecreëerd, bestaande uit een serie in-situ aangebrachte verticale filters of een speciaal civieltechnische constructie (maximale dikte barrière enige meters), gevuld met een specifiek materiaal. Grondwater, verontreinigd met zink, wordt actief of passief door het scherm geleid. In een dergelijk scherm kan dit zowel met een fysisch/chemisch als met een biologisch proces worden vastgelegd. Voor een gedetailleerde beschrijving van de niet-biologische variant van een scherm wordt verwezen naar de eindrapportage van dit project (SKB project nr. SN-003, referentie 3).

Ter verduidelijking van wat een ISMP-scherm globaal inhoudt, is in figuur 18b als voorbeeld schematisch de ligging van een scherm geprojecteerd op de locatie ten opzichte van het huidige Pump & Treat-systeem (18a).

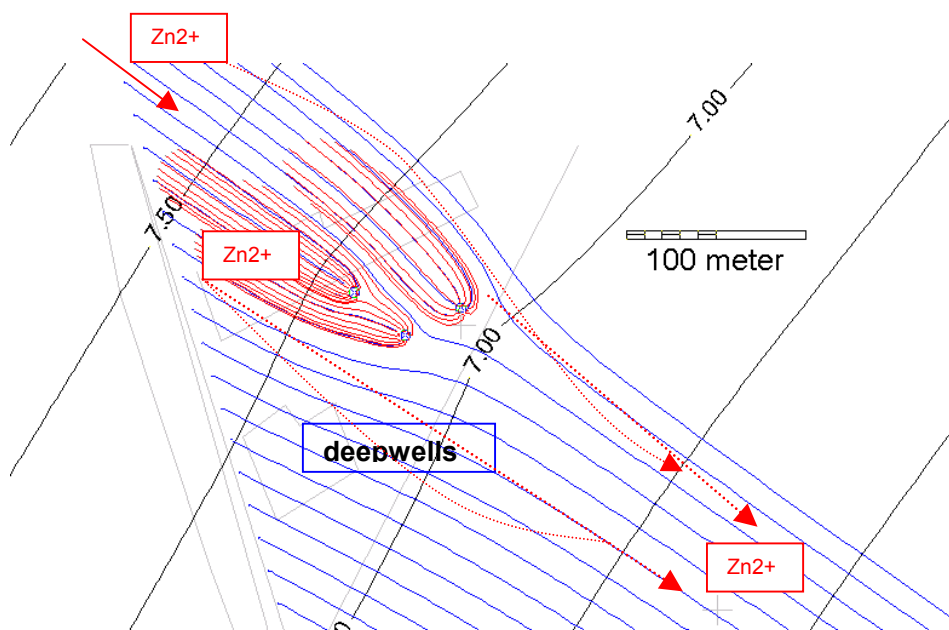


Fig. 18a. Situering huidige Pump & Treat-systeem op de pilotlocatie.

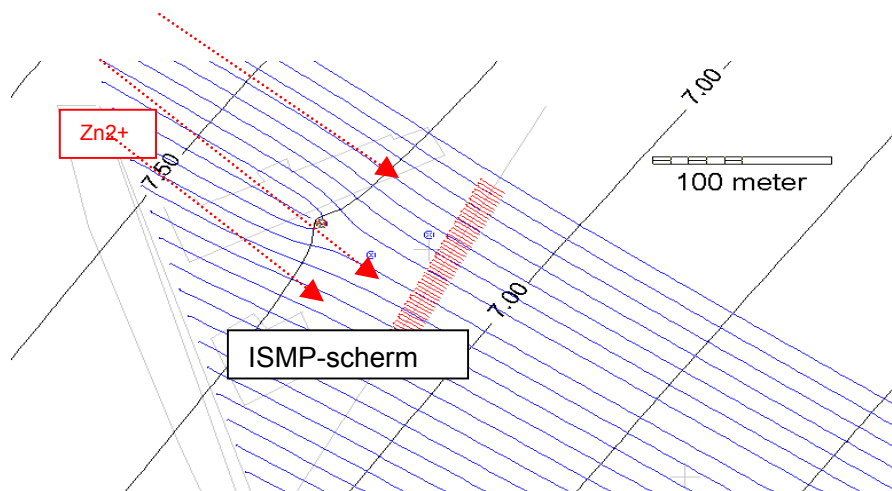


Fig. 18b. Situering beogd ISMP-scherm op de pilotlocatie.

Voor de pilotlocatie lijkt dit ISMP-scherm een effectieve methode om de zinkverontreiniging uit het grondwater te verwijderen.

6.3 Stappenplan voor aanpak zinkverontreiniging in grondwater

ISMP is een techniek die gebruik maakt van gestimuleerde vastlegging van zware metalen. Deze techniek past goed in de actuele ontwikkelingen op het gebied van de saneringsmethodiek van (zware) metalenverontreinigingen in de bodem.

Daarnaast blijkt dat ook 'natuurlijke vastlegging' (NV) van metalen in de bodem ervoor kan zorgen dat metalen zich niet met het grondwater verspreiden. Natuurlijke vastlegging is meestal een combinatie van adsorptie en precipitatie. Dit laatste al dan niet door precipitatie met sulfide door de optredende (natuurlijke) sulfaatreductie in de bodem. De werking en het belang van natuurlijke vastlegging van zware metalen zijn in een ander SKB-project onderzocht. Hier is een Beslis-Ondersteunend-Systeem (BOS) ontwikkeld voor natuurlijke vastlegging van zware metalen in de bodem. In dit systeem worden zowel de technische als de beleidsmatige haalbaarheid van de beoogde in-situ-aanpak stapsgewijs beoordeeld. Bij elke stap wordt steeds een go/no go moment ingebouwd. Deze aanpak heeft als voordeel dat het bevoegd gezag vroegtijdig op de hoogte wordt gesteld van de te kiezen saneringsrichting en dat er een evenwicht bestaat tussen wat technisch haalbaar is en beleidsmatige bedenkingen. Voor meer informatie wordt verwezen naar de betreffende rapportage van dit project [Steketee, Takens en Nijboer, 2002].

ISMP past in het bovengenoemde BOS-systeem. Voordat met de in-situ-sanering kan worden gestart, zal eerst de haalbaarheid nader moeten worden bepaald. Om de haalbaarheid van natuurlijke vastlegging of gestimuleerde vastlegging als saneringsvariant voor een bepaalde verontreinigde locatie te bepalen, wordt deels gebruik gemaakt van het Beslis-Ondersteunend-Systeem. In het specifieke geval dat voor een bepaalde locatie met een mobiele metaalverontreiniging natuurlijke vastlegging geen haalbare saneringsoptie is, kan worden gekozen voor gestimuleerde vastlegging. Als bijvoorbeeld metalen met hoge concentraties zich snel met het grondwater verspreiden, is ISMP een techniek die overwogen kan worden.

Stap 1

De eerste activiteit van het beslissingsondersteunend systeem bestaat uit het verzamelen van zoveel mogelijk informatie over de locatie. Daarbij zijn drie hoofdzaken van belang:

- Verontreinigingssituatie;
- Bodemeigenschappen;
- Omgevingsaspecten.

Van deze hoofdzaken worden de volgende gegevens verzameld:

Verontreinigingssituatie

- Omvang van de zinkverontreiniging in grond en grondwater (inkaderen van de horizontale en de verticale verontreiniging);
- In welke concentraties komt zink voor?
- Is de bron van de verontreiniging nog aanwezig?
- In welke richting stroomt het grondwater?
- Wat is de stromingssnelheid van het grondwater?

Bodemeigenschappen

- Wat is de grondsoort ter plaatse van de verontreiniging (klei, zand, etc.);
- Wat is de doorlatendheid van de bodem?
- Het bepalen van de gehalten aan humus en lutum in de bodem;
- Bepalen van de zuurgraad (pH), de geleidbaarheid (EC), het zuurstofgehalte (O₂), de temperatuur (T) en de redoxpotentiaal van het grondwater.

Omgevingsaspecten

- Bebouwing aanwezig op verontreiniging;
- Overige onttrekkingen in de omgeving;
- Betreft het een drinkwatergebied;
- Betreft het een industriegebied, landbouw of een woon/werkgebied.

Met deze informatie kan de haalbaarheid van vastlegging van de metalen, op een natuurlijke manier of door middel van ISMP, worden bepaald. De output van deze stap is een rapportage met een onderbouwing van het al of niet geschikt zijn van natuurlijke of gestimuleerde vastlegging van zware metalen.

Stap 2

Als de onderzochte locatie in stap 1 aan de gestelde criteria voldoet wordt stap 2 uitgevoerd. Hierin wordt de beoogde sanering modelmatig uitgewerkt op basis van de bovenstaande gegevens in combinatie met aanvullende analyses van het grondwater. Deze aanvullende gegevens worden tijdens stap 2 verzameld. De onderstaande chemische parameters zijn in tabel 2 in hoofdstuk 3 van dit rapport weergegeven. De volgende analysegegevens van het grondwater zijn noodzakelijk:

- (Zware) metalen;
- Zwavel (sulfide en sulfaat);
- Kalium, natrium, nitraat, ammonium, fosfaat;
- DOC en TOC.

Op basis daarvan kan een ontwerp voor een definitieve sanering worden gemaakt. Bij een positieve uitkomst geldt het rapport, dat in deze stap wordt opgesteld, als basis voor het saneringsplan van de locatie.

Stap 3

Op basis van de uitkomsten van stap 1 en 2 zijn, bij een positief besluit over de vastlegging van zink als in-situ saneringsvariant, twee subvarianten mogelijk: 'Natuurlijke vastlegging' (1) en 'gestimuleerde vastlegging' (2).

Ad. 1 Natuurlijke vastlegging

Deze variant bestaat uit het monitoren op basis van een aan te leggen monitoringsveld en het toetsen van de gegevens aan de criteria die zijn gesteld bij aanvang van de sanering. De monito-

ring en interpretatie die 1 of 2x per jaar wordt uitgevoerd, zal in principe 30 jaar moeten duren. Afhankelijk van de ontwikkeling van de verontreinigingssituatie kan deze frequentie jaarlijks worden geëvalueerd en worden herzien.

Ad. 2 Gestimuleerde vastlegging

In de variant waarbij gestimuleerde vastlegging wordt toegepast wordt uitgegaan van de ISMP-techniek. Hierbij is de sulfaatreducerende activiteit van de bodem op de betreffende locatie van belang. Als op basis van de gegevens de conclusie is dat deze voldoende hoog is, moet worden bepaald of het proces in-situ effectief kan worden gestimuleerd. Alvorens te beginnen op de locatie dient altijd eerst een ISMP-experiment op laboratoriumschaal te worden uitgevoerd middels een kolomproef.

Bij goede resultaten kan vervolgens melasse met sulfaat en, indien noodzakelijk, een specifieke voedingsoplossing worden geïnjecteerd, met een zogenaamde *directe injectie* techniek. De samenstelling van de melasse en de nutriënten is in tabel 4 van hoofdstuk 3 van dit rapport weergegeven. De samenstelling van de voedingsoplossing is weergegeven in bijlage D.

Voor de gestimuleerde vastlegging door middel van ISMP zijn verschillende injectietechnieken van de hulpstoffen mogelijk. Bij de injectie met injectiefilters ligt het voor de hand om te kiezen voor filters die meerdere keren gebruikt kunnen worden. Ook moet er rekening gehouden worden met het eventueel bijplaatsen van extra injectiefilters. Een essentieel onderdeel van een ISMP-sanering is het uitvoeren van een monitoringsprogramma. In een monitoringsprogramma, opgesteld voor een locatie waar gestimuleerde vastlegging van zware metalen wordt toegepast, zijn twee fasen te onderscheiden:

1. Saneringsfase: in deze periode worden de metalen geprecipiteerd tot de gewenste eindconcentratie;
2. Monitoringsfase: in deze fase geldt, dat de stabiele eindsituatie gedurende maximaal 30 jaar moet worden gemonitord. De duur van deze fase is afhankelijk van hoe ISMP wordt uitgevoerd. Als er voor wordt gekozen om ISMP in een scherm toe te passen, zijn de geïmmobiliseerde metalen definitief uit de bodem te verwijderen en kan deze monitoringsfase ingekort worden. Als de bodemverontreiniging niet verwijderd wordt zal, binnen 30 jaar moeten worden aangetoond dat de eindsituatie stabiel blijft.

6.4 Welke metalen kunnen met ISMP worden aangepakt?

In het ISMP-project is vooral kennis verkregen over de effectiviteit voor ISMP voor *zink* als zware metalenverontreiniging. Hoewel zink frequent als enige metaalverontreiniging in het grondwater voorkomt op verontreinigde (verzinkerij)locaties [Steketee, Takens en Nijboer, 2002], kan ISMP ook voor andere, veel voorkomende zware metalen, zoals cadmium, nikkel, lood en koper mogelijk een effectieve saneringstechniek zijn. De meeste metaalsulfides hebben een even geringe oplosbaarheid in water en precipiteren mogelijk in vergelijkbare mate als zinksulfides. Ter illustratie van de effectiviteit van ISMP voor andere zware metalen dan zink zijn in tabel 10 de resultaten te vinden van een batchproef met een bodemmonster van een verontreinigde locatie.

In het grondwater van deze locatie is een cocktail van zware metalen aangetroffen. Tijdens deze batchproef is aan het bodemmonster melasse gedoseerd, sulfaat was al in hoge concentratie (circa 900 mg/l) aanwezig. Ondanks de zeer hoge concentraties van de zware metalen bleken sommige metaalconcentraties na 14 weken met meer dan 90% af te zijn genomen door precipitatie als metaalsulfiden.

Tabel 10. Resultaten van een gestimuleerde batchproef met een bodemonmonster van een locatie met hoge zware metalenconcentraties (inclusief arseen).

Parameter	Beginconcentratie * (in µg/l)	Concentratie na 14 weken incubatie (in µg/l)
arseen	38	28
cadmium	33.000	2,1
chromium	1,5	1,2
kobalt	17.000	360
koper	16	9
kwik	< 0,030	-
lood	<5	<5
nikkel	5.800	1.100
zink	150.000	500
ijzer	55.000	2.100

* Melasse werd gedoseerd als hulpstof, terwijl sulfaat en overige nutriënten in voldoende mate al aanwezig waren.

Uit de resultaten van de batchproeven blijkt dat naast zink, ook cadmium, kobalt, nikkel en ijzer effectief zijn aan te pakken met ISMP. Deze metalen komen in de meeste gevallen ook regelmatig voor als (mobiele) bodemverontreiniging.

Voor arseen is ISMP niet geschikt aangezien arseen als anion in de bodem aanwezig is en dus niet met sulfide precipiteert. Van de metalen zoals chromium, koper, kwik en lood kan op basis van deze batchproef niet worden beoordeeld of ISMP geschikt is om deze metalen te precipiteren. De beginconcentraties zijn te laag om de precipitatie techniek te kunnen beoordelen op effectiviteit.

Voor de beoordeling of ISMP een mogelijke saneringstechniek is voor een grondwaterverontreiniging met cadmium, kobalt, nikkel en/of ijzer, kan hetzelfde stappenplan worden gevolgd, zoals voor de zinkverontreiniging is beschreven in paragraaf 6.3.

LITERATUUR

Deutsch, W.J. 1997. Groundwater chemistry: fundamentals and applications to contamination. Lewis Publishers. New York.

Gibson, G.R. 1990. Physiology and ecology of the sulphate-reducing bacteria. *Journal of Applied Microbiology*, 69, p. 769-797.

Koekkoek, E. 1998. De invloed van de pH en de redoxpotentiaal op de mobiliteit van cyanide in bodems met pH > 6. Landbouwniversiteit Wageningen. Wageningen.

Koopmans, G.F., Chardon, W.J., Bril, J., Ruiters, P.C. de, Dolfing, J. 1998. Applicability of Immobilizing Agents for the Remediation of Heavy Metal Polluted Soils in The Netherlands. Rapporten programma geïntegreerd bodemonderzoek, volume 17. Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek. Wageningen.

Kramer, J.F. 1991. Sulfaatreductie met waterstof en ethanol als electronendonoren, in een gaslift- en fluïde bed reactor. Vakgroep Milieutechnologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.

Projectplan Beheersing van zinkverontreinigingen in de bodem met in-situ metaalprecipitatie. 1999. ARCADIS Heidemij Realisatie. Waalwijk.

Steketee, J.J Takens, R.C., Nijboer, M.H., 2002, concept-eindrapportage Beslissingsondersteunend systeem vastlegging van zware metalen in de verzadigde zone van de bodem. SKB project SV-506, TAUW, Deventer.

Verschuren, J. 1994. Bodemsanering van bedrijfsterreinen. Praktijkboek voor bedrijf en beroep. Verschuren. Oosterhout.

LITERATUUR DEELRAPPORTEN

Akagi, J.M. en Jackson, G. 1967. Degradation of glucose by proliferating cells of *Desulfotomaculum nigrificans*. *Applied Microbiology*, Vol. 15, Nr. 6, p. 1427-1432. American Society for Microbiology. Chicago.

Alloway, B.J. (editor).1990. Heavy metals in soils. Blacky and Son Ltd. Glasgow / Londen.

Christensen, B. et al. 1996. Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment. *Water Research*, vol. 30, Nr. 7, p. 1617-1624. Elsevier Science Ltd. New York.

Czupryna, G., Levy, R.D., MacLean, A.I., Gold, H. 1989. In Situ Immobilization of Heavy-Metal-Contaminated Soils. *Pollution Technology Review* No. 173. Noyes Data Corporation. Park Ridge, New Jersey.

Darnall, D.W. en Hyde, L.D. 1989. Removal of heavy metal ions from groundwaters using an algal biomass. *Proceedings of the 2nd National Conference* november 27-29, 1989, Washington, D.C., p. 41-45. Hazardous Materials Control Research Institute. Silverspring (Verenigde Staten).

Delleur, J.W. (editor).1997. The handbook of groundwater engineering. CRC Press LLC. Boca Raton (Verenigde Staten).

Dvorak, D.H. et al. 1992. Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: results from pilot-scale reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 40, p. 609-616. John Wiley and Sons. New York.

Engler, R.M. en Patrick Jr, W.H. 1975. Stability of sulfides of manganese, iron, zinc, copper, and mercury in flooded and nonflooded soil. *Soil Science*, 119:3, p. 217-221. Baton Rouge (Louisiana, VS).

Garcia Jr, O et al. 1995. Sphalerite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*. *Canadian Journal of Microbiology*, 41:7, p. 578-584. Columbus (Ohio, VS).

Grant, W.D. en Long, P.E. 1985. *Environmental Microbiology. The handbook of environmental chemistry Vol 1/D*, p. 125-237. Springer-Verlag. Heidelberg (Duitsland).

Hammack, R.W. en Edenborn, H.M. 1992. The removal of nickel from mine waters using bacterial sulfate reduction. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 37, p. 674-678. Springer-Verlag. Heidelberg (Duitsland).

Houten, R.T. van,. 1996. Biological sulphate reduction with synthesis gas. Vakgroep Milieutechnologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.

Huang, C. 1997. Feasibility study of surfactant use for remediation of organic and metal contaminated soils. *Journal of soil contamination*, 6(5), p. 537-556. AEHS.

Janssen, R.P.T. 1995. Speciation of heavy metal ions as influenced by interactions with montmorillonite, Al hydroxide polymers and citrate. Landbouwniversiteit Wageningen. Wageningen.

Klemps, R. et al. 1985. Growth with hydrogen, and further physiological characteristics of *Desulfotomaculum* species. *Archives of Microbiology*, 143, p. 203-208. Springer-Verlag. Heidelberg (Duitsland).

Levett, P.N. 1990. *Anaerobic bacteria: a functional biology*. Open University Press. Philadelphia.

Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley. New York.

Maree, J.P. en Strydom, W.W. 1987. Biological sulphate removal from industrial effluents in an upflow packed bed reactor. *Water Research*, 21, p. 141-146.

Meijer, S.C.F. 1996. Zuurstofregeling van de biologische sulfide-oxydatie op basis van de redox-potentiaal. Vakgroep Milieutechnologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.

National Research Council. 1994. *Alternatives for groundwater cleanup*. National Academy Press. Washington, D.C.

Neretnieks, I. en Ågren, T. (editors). 1993. *Workshop on contaminated soils – risks and remedies*. Proceedings. Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology. Stockholm.

Okabe, S. et al. 1992. Factors affecting microbial sulfate reduction by *Desulfovibrio desulfuricans* in continuous culture: limiting nutrients and sulfide concentration. *Biotechnology and Bioengineering*, 40, p. 725-734. John Wiley & Sons. New York.

- Ollivier, B. et al. 1988. Characterization of *Desulfovibrio fructosovorans* sp. nov. *Archives of Microbiology*, 149, p. 447-450. Springer-Verlag. Heidelberg (Duitsland).
- Opdam, H.J.W.Y. , Valstar J.R., Ten Brummeler, E. (2002) Verspreiding van direct geïnjecteerde hulpstoffen, Eindrapport. SKB-project SV-065,.SKB, Gouda.
- Oude Elferink, S.J.W.H. 1998. Sulfate-reducing bacteria in anaerobic bioreactors. Vakgroep Microbiologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.
- Postgate, J.R. 1979. The sulphate-reducing bacteria. Cambridge University Press. Cambridge.
- Postgate, J.R. en Kelly, D.P. (editors). 1982. The sulphur bacteria. Proceedings of the Royal Society meeting. The Royal Society. Londen.
- Projectplan In-situ metaalprecipitatie. 1999. ARCADIS Heidemij Realisatie. Waalwijk.
- Stams, A.J.M. Veenhuis, G.H. Weenk and T.A. Hansen. 1983. Occurrence of polyglucose as a storage polymer in *Desulfovibrio* species and *Desulfobulbus propionicus*. *Arch. Microbiol.* 136: 54-59.
- Steketee, J.J. 1998. Haalbaarheidsonderzoek in-situ immobilisatie van zware metalen in grondwater industrieterrein Budel Dorplein door microbiologische sulfide productie. Programma Milieutechnologie. Tauw. Deventer.
- Suthersan, S.S. 1997. Remediation engineering: design concepts. Lewis Publishers. New York.
- Temminghoff, E.J.M. (ed.). 2000. Methodology of chemical soil and plant analysis. Wageningen Universiteit. Wageningen.
- Temminghoff, E.J.M. en Janssen G. 2000. Beheersing van mobiele zinkverontreinigingen in de bodem met ISMP. Literatuuronderzoek (fase 1.1). Wageningen Universiteit. Wageningen.
- Temminghoff, E.J.M. en Janssen G. 2001. Beheersing van een mobiele zinkverontreiniging in de bodem met ISMP. Laboratoriumstudie (fase 1.2). Wageningen Universiteit. Wageningen.
- Tichy, R. 1996. Strategy for leaching of zinc from artificially contaminated soil. *Environmental Technology*, 7, p. 1181-1192. Publications Division Selper Ltd.
- Wakao, J.S. et al. 1979. The treatment of acid mine water using sulfate-reducing bacteria. *Journal of Fermentation Technology*, 57, p. 445-452.
- Webb, J.S. et al. 1998. Metal removal by sulphate-reducing bacteria from natural and constructed wetlands. *Journal of Applied Microbiology*, 84, p. 240-248. The Society for Applied Microbiology.
- Weijters, P.A.H. 1997. De mogelijkheden van biologische in-situ bodemsanering van kerosine onder aërobe condities. Vakgroep Bodemkunde en Plantenvoeding, Wageningen Universiteit. Wageningen.
- Widdel, F. en Hansen, T.A. 1998. The dissimilatory sulfate- and sulfur reducing bacteria. *The Prokaryotes*, deel 2, p. 583-613.

BIJLAGE A

SCHEMA MET SCHUDEXPERIMENTEN

Schema Schudexperimenten in fase 1

Proefnr.	Serie	Substraat	Addities
1	Blanco		
2	Blanco		Na ₂ SO ₄ (420 mg/L)
3	Blanco		Na ₂ S (670 mg/L)
4	Melasse	Melasse (0,2 g/L)	
5	Melasse	Melasse (1 g/L)	
6	Melasse	Melasse (5 g/L)	
7	Melasse	Melasse (25 g/L)	
8	Melasse	Melasse (125 g/L)	
9	Melasse + Na ₂ SO ₄	Melasse (1 g/L)	Na ₂ SO ₄ (420 mg/L)
10	Melasse + Na ₂ SO ₄	Melasse (5 g/L)	Na ₂ SO ₄ (420 mg/L)
11	Melasse + Na ₂ SO ₄	Melasse (25 g/L)	Na ₂ SO ₄ (420 mg/L)
12	Melasse + Na ₂ SO ₄	Melasse (125 g/L)	Na ₂ SO ₄ (420 mg/L)
13	Melasse + Na ₂ S	Melasse (1 g/L)	Na ₂ S (670 mg/L)
14	Melasse + Na ₂ S	Melasse (5 g/L)	Na ₂ S (670 mg/L)
15	Melasse + Na ₂ S	Melasse (25 g/L)	Na ₂ S (670 mg/L)
16	Melasse + Na ₂ S	Melasse (125 g/L)	Na ₂ S (670 mg/L)
17	Melasse + NPK	Melasse (1 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L)
18	Melasse + NPK	Melasse (1 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + NaH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
19	Melasse + NPK	Melasse (1 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
20	Melasse + NPK	Melasse (5 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L)
21	Melasse + NPK	Melasse (5 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + NaH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
22	Melasse + NPK	Melasse (5 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
23	Melasse + NPK	Melasse (25 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L)
24	Melasse + NPK	Melasse (25 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + NaH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
25	Melasse + NPK	Melasse (25 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
26	Melasse + loog	Melasse (1 g/L)	NaOH (toegevoegd tot pH = 7-7.5)
27	Melasse + loog	Melasse (5 g/L)	NaOH (toegevoegd tot pH = 7-7.5)
28	Melasse + loog	Melasse (25 g/L)	NaOH (toegevoegd tot pH = 7-7.5)
29	Ethanol	Ethanol (1,4 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
30	Ethanol	Ethanol (1,4 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L) + Na ₂ SO ₄ (420 mg/L)
31	Ethanol	Ethanol (1,4 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L) + Na ₂ SO ₄ (420 mg/L) + NaOH (pH = 7-7.5)
32	Lactaat	Lactaat (1,8 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
33	Lactaat	Lactaat (1,8 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L) Na ₂ SO ₄ (420 mg/L)
34	Lactaat	Lactaat (1,8 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L) + Na ₂ SO ₄ (420 mg/L) + NaOH (pH = 7-7.5)

BIJLAGE B

ANALYSECERTIFICATEN GRONDWATER NUL- EN EINDMONITORING

Nulmonitoring

— **analytico**[®]

Analysecertificaat

Uw projectnummer 110304.000038
 Uw projectnaam
 Uw ordernummer
 Datum monstername 25-02-2002
 Monsternemer JP

Certificaatnummer 2002012082
 Startdatum 27-02-2002
 Rapportagedatum 07-03-2002/09:52
 Bijlage 1
 Pagina 1/2

Analyse	Eenheid	1	2	3	4	5
Metalen						
Q Arseen (As)	µg/L	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
Q Cadmium (Cd)	µg/L	8.2	8.5	5.9	4.6	4.8
Q Chroom (Cr)	µg/L	10	10	3.9	1.4	1.6
Q Koper (Cu)	µg/L	38	39	21	12	13
Q Kwik (Hg)	µg/L	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050
Q Lood (Pb)	µg/L	120	120	100	16	18
Q Nikkel (Ni)	µg/L	160	170	120	94	97
Q Zink (Zn)	µg/L	65000	63000	42000	30000	33000
Q Mangaan (Mn)	mg/L	4.7	4.7	3.9	3.5	3.9
Q Calcium (Ca)	mg/L	76	76	46	62	65
Q IJzer (Fe) na ontsluiting	mg/L	15	15	1.9	1.3	1.6
Q Fosfor totaal (P)	mg/L	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050
Q (P04)	mg/L	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15
Q (P205)	mg/L	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12
Anorganische verbindingen & natte chemie						
Q Ammonium (NH4-N)	mg N/L	7.3	7.4	5.7	3.4	3.2
Q (NH4)	mg/L	9.4	9.6	7.3	4.4	4.1
Q Nitraat (NO3-N)	mg N/L	3.7	3.7	4.4	3.6	3.6
Q (NO3)	mg/L	17	16	20	16	16
Q Chloride	mg/L	380	410	270	180	180
Q Nitriet (NO2-N)	mg N/L	<0.030	<0.030	<0.030	0.094	0.094
Q (NO2)	mg/L	<0.10	<0.10	<0.10	0.31	0.31
Q Carbonaat	mg/L	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
Q Sulfaat opgelost (SO4)	mg SO4/L	37	36	47	46	46
Q Sulfaat opgelost (SO4-S)	mg S/L	12	12	16	15	15
Sulfide (vrij)	mg/L	<0.010	<0.010	<0.010	0.010	0.012
Q Stikstof volgens Kjeldahl (N)	mg/L	7.6	7.0	5.6	3.3	2.8

Nr. Monsteromschrijving

1 M1
 2 M2
 3 M3
 4 M4
 5 M5

Analytico-nr.

737277
 737278
 737279
 737280
 737281

Analytico Milieu B.V.

Gildeweg 44-46

Tel. +31 (0)34 242 63 00

ABN AMRO 54 85 74 456

Q: door STERLAB geaccrediteerde verrichting

A: AP04 geaccrediteerde verrichting

De toegepaste onderzoeksmethoden staan vermeld in ons overzicht "Specificaties Analysemethoden", juli 2001

Analysecertificaat

Uw projectnummer 110304.000038
 Uw projectnaam
 Uw ordernummer
 Datum monstername 25-02-2002
 Monsternemer JP

Certificaatnummer 2002012082
 Startdatum 27-02-2002
 Rapportagedatum 07-03-2002/09:52
 Bijlage 1
 Pagina 2/2

Analyse	Eenheid	6	7
Metalen			
Q Arseen (As)	µg/L	<5.0	<5.0
Q Cadmium (Cd)	µg/L	6.4	4.6
Q Chroom (Cr)	µg/L	5.5	1.2
Q Koper (Cu)	µg/L	25	12
Q Kwik (Hg)	µg/L	<0.050	<0.050
Q Lood (Pb)	µg/L	120	16
Q Nikkel (Ni)	µg/L	120	95
Q Zink (Zn)	µg/L	47000	33000
Q Mangaan (Mn)	mg/L	4.2	3.9
Q Calcium (Ca)	mg/L	48	62
Q IJzer (Fe) na ontsluiting	mg/L	2.9	1.5
Q Fosfor totaal (P)	mg/L	<0.050	<0.050
Q (P04)	mg/L	<0.15	<0.15
Q (P205)	mg/L	<0.12	<0.12
Anorganische verbindingen & natte chemie			
Q Ammonium (NH4-N)	mg N/L	5.5	3.2
Q (NH4)	mg/L	7.1	4.1
Q Nitraat (NO3-N)	mg N/L	4.0	3.5
Q (NO3)	mg/L	18	16
Q Chloride	mg/L	270	180
Q Nitriet (NO2-N)	mg N/L	<0.030	0.095
Q (NO2)	mg/L	<0.10	0.31
Q Carbonaat	mg/L	<5.0	<5.0
Q Sulfaat opgelost (S04)	mg S04/L	48	46
Q Sulfaat opgelost (S04-S)	mg S/L	16	15
Q Sulfide (vrij)	mg/L	<0.010	0.017
Q Stikstof volgens Kjeldahl (N)	mg/L	5.2	3.1

Nr. Monsteromschrijving

6 2000 (8-9)
 7 Injectiefilter

Analytico-nr.

737282
 737283

Analytico Milieu B.V.

Gildeweg 44-46
 3771 NB Barneveld
 P.O. Box 459
 3770 AL Barneveld NL

Tel. +31 (0)34 242 63 00
 Fax +31 (0)34 242 63 99
 E-mail info@analytico.com
 Site www.analytico.com

ABN AMRO 54 85 74 456
 VAT/BTW No. NL 8037.24.263.B06
 KvK No. 09088623
 RvR Reg. No. L010

Q: door STERLAB geaccrediteerde verrichting

A: AP04 geaccrediteerde verrichting

De toegepaste onderzoeksmethoden staan vermeld in ons overzicht "Specificaties Analysemethoden", juli 2001

Accoord

Pr. coörd.

HA

The Analytico laboratories are EN 45001 accredited, ISO 9001 certified and qualified by STERLAB, Lloyd's RQA, OVAM and AMINAL and operate in compliance with the OECD-GLP principles. All offers and agreements are subject to our General Conditions directly available upon request.

Eindmonitoring

— analytico®

Analysecertificaat

Uw projectnummer	110304.000038	Certificaatnummer	2002055656
Uw projectnaam		Startdatum	22-08-2002
Uw ordernummer		Rapportagedatum	23-08-2002/10:25
Datum monstername	13-08-2002	Bijlage	Ja
Monsternemer	ARCADIS	Pagina	1/2

Analyse	Eenheid	1	2	3	4	5
Metalen						
Q Arseen (As)	µg/L	18	<5.0	<5.0	14	<5.0
Q Cadmium (Cd)	µg/L	<0.40	3.1	<0.40	<0.40	6.7
Q Chroom (Cr)	µg/L	<1.0	1.6	2.4	12	4.1
Q Koper (Cu)	µg/L	<5.0	7.2	<5.0	<5.0	26
Q Kwik (Hg)	µg/L	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050
Q Lood (Pb)	µg/L	<5.0	28	<5.0	<5.0	120
Q Nikkel (Ni)	µg/L	35	64	34	38	150
Q Zink (Zn)	µg/L	10000	24000	120	<10	54000
Q Mangaan (Mn)	mg/L	1.0	2.0	0.61	0.37	4.9
Q Calcium (Ca)	mg/L	28	31	16	8.9	73
Q IJzer (Fe)	mg/L	5.8	2.3	13	34	0.99
Q Fosfor totaal (P)	mg/L	0.38	<0.050	0.40	1.1	0.082
Q (P04)	mg/L	1.2	<0.15	1.2	3.5	0.25
Q (P205)	mg/L	0.88	<0.12	0.92	2.6	0.19
Anorganische verbindingen & natte chemie						
Q Ammonium (NH4-N)	mg N/L	0.51	2.1	0.99	1.2	7.4
Q (NH4)	mg/L	0.66	2.7	1.3	1.5	9.5
Q Nitraat (NO3-N)	mg N/L	<0.10	3.1	<0.10	<0.10	2.7
Q (NO3)	mg/L	<0.44	14	<0.44	<0.44	12
Q Chloride	mg/L	59	99	57	120	310
Q Nitriet (NO2-N)	mg N/L	<0.030	0.036	<0.030	<0.030	<0.030
Q (NO2)	mg/L	<0.10	0.12	<0.10	<0.10	<0.10
Q Carbonaat	mg/L	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
Q Bicarbonaat (HCO3)	mg/L	16	<5.0	41	13	<5.0
Q Sulfaat opgelost (SO4)	mg SO4/L	49	53	18	21	48
Q Sulfaat opgelost (SO4-S)	mg S/L	16	18	6.0	7.1	16
Q Sulfide (vrij)	mg/L	<0.010	<0.010	0.29	0.070	<0.010
Q Stikstof volgens Kjeldahl (N)	mg/L	<1.0	1.6	<1.0	2.9	6.6

Nr. Monsternomschrijving

1 Injectiefilter
2 M2
3 M3
4 M4
5 M5

Analytico-nr.

943401
943402
943403
943404
943405

Analytico Milieu B.V.

Gildeweg 44-46
3771 NB Barneveld
P.O. Box 459
3770 RL Barneveld NL

Tel. +31 (0)34 242 43 00
Fax +31 (0)34 242 43 99
E-mail info@analytico.com
Site www.analytico.com

RBR AMRO 94 05 74 454
VAT/BTW No. NL 8037.24.263.006
KvK No. 09088223
RVA Reg. No. L010

Q: door STERLAB geaccrediteerde verrichting

B: AP04 geaccrediteerde verrichting

De toegepaste onderzoeksmethoden staan vermeld in

ons overzicht "Specificities Analysemethoden", maart 2002

Analytico Milieu B.V. is NEN-EN-ISO/IEC 17025 accredited by Sterlab, NEN-EN-ISO 9001:2000 certified by Lloyd's RQR and qualified by the Flemish Government (OVAM), the Brussels Capital Region Council (BIME) and the Luxembourg Government (MEV). All offers and agreements are subject to our General Conditions directly available upon request.

Analysecertificaat

Uw projectnummer 110304.000038
 Uw projectnaam
 Uw ordernummer
 Datum monstername 13-08-2002
 Monstername ARCADIS

Certificaatnummer 2002055656
 Startdatum 22-08-2002
 Rapportagedatum 23-08-2002/10:25
 Bijlage Ja
 Pagina 2/2

Analyse	Eenheid	6	7
Metalen			
Q Arseen (As)	µg/L	91	<5.0
Q Cadmium (Cd)	µg/L	0.49	1.0
Q Chroom (Cr)	µg/L	3.8	<1.0
Q Koper (Cu)	µg/L	<5.0	6.7
Q Kwik (Hg)	µg/L	<0.050	<0.050
Q Lood (Pb)	µg/L	<5.0	16
Q Nikkel (Ni)	µg/L	38	16
Q Zink (Zn)	µg/L	4500	5300
Q Mangaan (Mn)	mg/L	1.1	0.60
Q Calcium (Ca)	mg/L	20	16
Q IJzer (Fe)	mg/L	35	<0.050
Q Fosfor totaal (P)	mg/L	0.31	<0.050
Q (P04)	mg/L	0.96	<0.15
Q (P205)	mg/L	0.72	<0.12
Anorganische verbindingen & nutte chemie			
Q Ammonium (NH4-N)	mg N/L	0.52	1.1
Q (NH4)	mg/L	0.67	1.4
Q Nitraat (NO3-N)	mg N/L	1.1	<0.10
Q (NO3)	mg/L	4.9	<0.44
Q Chloride	mg/L	24	90
Q Nitriet (NO2-N)	mg N/L	<0.030	<0.030
Q (NO2)	mg/L	<0.10	<0.10
Carbonaat	mg/L	<5.0	<5.0
Bicarbonaat (HCO3)	mg/L	<5.0	<5.0
Q Sulfaat opgelost (SO4)	mg SO4/L	35	6.1
Q Sulfaat opgelost (SO4-S)	mg S/L	12	2.0
Sulfide (vrij)	mg/L	0.041	<0.010
Q Stikstof volgens Kjeldahl (N)	mg/L	1.2	<1.0

Nr. Monsteromschrijving
 6 2000-2
 7 M1

Analytico-nr.
 943406
 943407

Analytico Milieu B.V.

Gildeweg 44-46
 3771 NB Barneveld
 P.O. Box 439
 3770 AL Barneveld NL

Tel. +31 (0)34 242 63 00
 Fax +31 (0)34 242 63 99
 E-mail info@analytico.com
 Site www.analytico.com

RBN RMRD 54 85 74 456
 VRT/BTW No. NL 6037.24.263.806
 KvK No. 0908425
 RVR Reg. No. 1010

Q: door STERLAB geaccrediteerde verrichting
 R: AP04 geaccrediteerde verrichting
 De toegepaste onderzoeksmethoden staan vermeld in
 ons overzicht "Specificaties Analysemethoden", maart 2002

Recoörd
 Pr. coörd.
 HA

Analytica Milieu B.V. is NEN-EN-ISO/IEC 17025 accredited by Sterlab, NEN-EN-ISO 9001:2000 certified by Lloyd's RQR and qualified by the Flemish Government (OVAM), the Brussels Capital Region Council (RIME) and the Luxembourg Government (MKV). All offers and agreements are subject to our General Conditions directly available upon request.

BIJLAGE C

RESULTATEN GRONDWATERANALYSES PILOTPROEF

Monitoringsresultaten pilotproef

Parameter	pH (-)	EC ($\mu\text{S/cm}$)	redox (mV)	zuurstof (mg/l)	temperatuur (gr. C)	sulfaat (mg/l)	Zink ($\mu\text{g/l}$)	DOC (mg/l)	
Streefwaarde*	-	-	-	-	-	-	65,0	-	
1/2(S+)*	-	-	-	-	-	-	433	-	
Interventiewaarde*	-	-	-	-	-	-	800	-	
Peilbus (met filterdiepte)	Datum bemonstering	Opmerkingen							
periode 1									
M1 (9-10mmv)	25 februari 2002	600	318	0,73	11,1	37	66000	-	nulmonitoring
	14 maart 2002	600	337	0,42	11,5	55	54000	17,0	dag na injectie
	20 maart 2002	500	447	0,75	11,7	35	35000	<1	week na injectie
	4 april 2002	500	483	0,69	12,8	31	31000	2,3	3 weken na injectie
	1 mei 2002	300	179	0,34	11,5	46	15000	11,0	7 weken na injectie
	27 mei 2002	400	368	0,56	12,3	62	25000	30,0	5 dagen na een 2e injectie
	17 juni 2002	680	394	0,20	14,3	59	820	<1	4 weken na injectie
	8 juli 2002	400	420	2,07	14,1	63	18000	<1	7 weken na injectie
	13 augustus 2002	490	233	0,45	14,4	6	5300	-	eindmonitoring
	26 september	770	372	3,50	14,4	47	14000	-	imversibiliteit meten
periode 2									
M2 (9-10mmv)	25 februari 2002	700	327	0,70	11,1	36	63000	-	nulmonitoring
	14 maart 2002	500	329	0,44	11,4	51	55000	19,0	dag na injectie
	20 maart 2002	600	441	0,70	11,8	36	34000	1,4	week na injectie
	4 april 2002	500	466	0,66	12,8	37	32000	<1	3 weken na injectie
	1 mei 2002	400	155	0,30	11,5	51	15000	16,0	7 weken na injectie
	27 mei 2002	400	312	0,60	12,3	48	24000	8,5	5 dagen na een 2e injectie
	17 juni 2002	550	-68	0,25	14,3	53	1200	7,0	4 weken na injectie
	8 juli 2002	500	398	2,14	14,0	64	18000	<1	7 weken na injectie
	13 augustus 2002	550	285	0,45	14,2	53	24000	-	eindmonitoring
	26 september	900	226	0,70	14,1	50	21000	-	imversibiliteit meten

Parameter	pH (-)	EC (µS/cm)	redox (mV)	zuurstof (mg/l)	temperatuur (gr. C)	sulfaat (mg/l)	Zink (µg/l)	DOC (mg/l)	Opmerkingen
Streefwaarde*	-	-	-	-	-	-	65,0	-	
1/2(S+)*	-	-	-	-	-	-	433	-	
Interventiewaarde*	-	-	-	-	-	-	800	-	
Peilbuis (met filterdiepte) periode 1									
M3 (9 - 10 m-mv)									
Datum bemonstering									
25 februari 2002	-	500	401	0,44	11,8	47	42000	-	nulmonitoring
14 maart 2002	-	400	330	0,39	11,5	450	34000	370,0	dag na injectie
20 maart 2002	-	500	-48	0,63	12,1	59	26000	39,0	week na injectie
4 april 2002	-	400	-225	0,60	13,0	300	27000	220,0	3 weken na injectie
1 mei 2002	-	300	232	2,40	11,7	14	4800	10,0	7 weken na injectie
27 mei 2002	-	200	-294	0,32	12,7	230	15000	240,0	5 dagen na een 2e injectie
17 juni 2002	5,4	330	-7	0,28	14,6	10	2200	3,3	4 weken na injectie
8 juli 2002	4,9	400	-7	0,74	15,0	37	3000	7,3	7 weken na injectie
13 augustus 2002	5,6	460	-68	0,45	15,5	18	120	-	eindmonitoring
26 september	4,3	940	99	0,60	14,1	55	29000	-	irreversibiliteit meten
M4 (9 - 10 m-mv)									
Datum bemonstering									
25 februari 2002	-	500	229	1,04	12,1	46	30000	-	nulmonitoring
14 maart 2002	-	600	351	0,40	11,5	37	49000	< 1	dag na injectie
20 maart 2002	-	500	452	0,48	11,9	36	41000	2,1	week na injectie
4 april 2002	-	400	468	0,55	12,8	53	32000	16,0	3 weken na injectie
1 mei 2002	-	400	379	0,34	11,6	39	35000	2,6	7 weken na injectie
27 mei 2002	-	400	291	0,38	12,1	42	15000	19,0	5 dagen na een 2e injectie
17 juni 2002	3,7	1710	-220	0,27	14,6	510	5000	490,0	4 weken na injectie
8 juli 2002	4,9	400	364	1,15	14,8	240	5800	290,0	7 weken na injectie
13 augustus 2002	5,1	640	-40	0,46	14,6	21	< 10	-	eindmonitoring
26 september	4,6	950	-16	0,83	13,8	45	6600	-	irreversibiliteit meten
M5 (9 - 10 m-mv)									
Datum bemonstering									
25 februari 2002	-	500	235	0,90	12,0	46	33000	-	nulmonitoring
14 maart 2002	-	700	485	0,48	11,3	40	52000	< 1	dag na injectie
20 maart 2002	-	500	461	0,52	12,1	40	37000	< 1	week na injectie
4 april 2002	-	500	495	0,72	13,2	37	31000	1,1	3 weken na injectie
1 mei 2002	-	500	481	0,90	11,7	41	33000	2,9	7 weken na injectie
27 mei 2002	-	300	488	0,54	13,0	52	29000	2,5	5 dagen na een 2e injectie
17 juni 2002	3,5	830	434	0,16	14,4	47	31000	4,2	4 weken na injectie
8 juli 2002	4,9	500	437	0,59	15,7	41	36000	< 1	7 weken na injectie
13 augustus 2002	3,3	670	271	0,48	14,4	48	54000	-	eindmonitoring
26 september	3,0	1840	391	1,00	14,8	44	42000	-	irreversibiliteit meten

Parameter	pH (-)	EC (µS/cm)	redox (mV)	zuurstof (mg/l)	temperatuur (gr. C)	sulfaat (mg/l)	Zink (µg/l)	DOC (mg/l)	
Streefwaarde*	-	-	-	-	-	-	65,0	-	
1/2(S+I)*	-	-	-	-	-	-	433	-	
Interventiewaarde*	-	-	-	-	-	-	800	-	
Peilbuis (met filterdiepte)									
Injectie (8 - 10 m-mv)									
25 februari 2002	-	400	231	0,96	12,1	48	33000	-	nulmonitoring
14 maart 2002	-	500	237	1,01	11,5	310	34000	290,0	dag na injectie
20 maart 2002	-	700	-366	0,52	11,7	260	31000	220,0	week na injectie
4 april 2002	-	400	-267	0,45	13,5	120	16000	89,0	3 weken na injectie
1 mei 2002	-	300	217	0,65	11,6	37	13000	3,7	7 weken na injectie
27 mei 2002	-	400	-339	0,28	13,0	440	28000	450,0	5 dagen na een 2e injectie
17 juni 2002	5,3	470	-111	0,19	14,0	38	360	26,0	4 weken na injectie
8 juli 2002	4,9	300	-11	0,71	15,0	35	2600	< 1	7 weken na injectie
13 augustus 2002	5,3	450	26	0,45	14,7	49	10000	-	eindmonitoring
26 september	4,3	610	253	0,57	14,2	52	16000	-	irreversibiliteit meten
2000 (8 - 9 m-mv)									
25 februari 2002	-	400	230	0,20	12,0	46	47000	-	nulmonitoring
14 maart 2002	-	500	458	0,22	12,0	40	26000	< 1	dag na injectie
20 maart 2002	-	400	202	0,61	11,9	40	23000	4,9	week na injectie
4 april 2002	-	400	433	0,90	13,8	44	31000	2,3	3 weken na injectie
1 mei 2002	-	300	412	0,47	11,7	48	30000	3,1	7 weken na injectie
27 mei 2002	-	500	348	0,56	12,3	200	25000	190,0	5 dagen na een 2e injectie
17 juni 2002	4,0	700	-11	0,13	14,3	70	5500	54,0	4 weken na injectie
8 juli 2002	5,0	400	68	1,12	14,3	54	6900	9,3	7 weken na injectie
13 augustus 2002	5,1	550	43	0,48	14,4	35	4500	-	eindmonitoring
26 september	4,4	550	194	7,58	14,2	49	12000	-	irreversibiliteit meten

BIJLAGE D

SAMENSTELLING VOEDINGSOPLOSSING

Samenstelling voedingsmedium voor sulfaatreducerende bacteriën [Stams et al., 1993]:

0,53 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,41 g/l KH_2PO_4
0,3 g/l NH_4Cl
0,11 g/l $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,10 g/l $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,3 g/l NaCl
4,0 g/l NaHCO_3
0,48 g/l $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
1 ml/l zure sporenelementen
1 ml/l basische sporenelementen
0,2 ml/l vitamine oplossing

Zure sporenelementen:

7,5 mM FeCl_2
1 mM H_3BO_3
0,5 mM ZnCl_2
0,1 mM CuCl_2
0,5 mM MnCl_2
0,5 mM CoCl_2
0,1 mM NiCl_2
50 mM HCl

Basische sporenelementen:

0,1 mM Na_2SeO_3
0,1 mM Na_2WO_4
0,1 mM Na_2MoO_4
10 mM NaOH

Vitamine oplossing:

0,02 g/l biotin
0,2 g/l niacin
0,5 g/l pyridoxine
0,1 g/l riboflavin
0,2 g/l thiamine
0,1 g/l cyanocobalamin
0,1 g/l p-aminobenzoic acid
0,1 g/l pantothenic acid

BIJLAGE E

DEELRAPPORTEN

- Fase 1.1: "Beheersing van een mobiele zinkverontreiniging in de bodem met in-situ metaal-precipitatie"(Literatuurstudie)
- Deelresultaat 1.1: "Theoretische beschouwingen en opstellen vuistregel ISMP-project"
- Fase 1.2: "Beheersing van een mobiele zinkverontreiniging in de bodem met in-situ metaal-precipitatie" (Laboratoriumstudie)
- Fase 2.1: "In-Situ Metaal Precipitatie, eindrapportage pilotproef" (Pilotstudie)

Beheersing van een mobiele zinkverontreiniging in de bodem met in-situ metaal precipitatie

Fase 1.1 Literatuuronderzoek

SKB-project SV-064

Erwin Temminghoff en Gijs Janssen



WAGENINGEN UNIVERSITY
ENVIRONMENTAL SCIENCES

VOORWOORD

Dit rapport beschrijft het literatuuronderzoek, uitgevoerd in het kader van het SKB-project SV-064 "Beheersing van mobiele zinkverontreinigingen in de bodem met in situ metaalprecipitatie".

Dank gaat uit naar de consortiumpartners van AVR Milieutechniek (Ir. M. Pruijn en Dr. E. Ten Brummeler), ARCADIS Heidemij Advies (Ing. O. Heijnsman en Ir. M. Anema) en van de lokatie (H. Stins, M. Stentler en P.H.A. Schnitger. SKB (Ir. P. Mullekom) en de begeleidingscommissie (Dr. J.C. Gottschal (RUG), Ir. E. Mulder (TNO-MEP) en Mr. drs. E. Alders (FME)) worden bedankt voor het commentaar op de concept versie van het rapport.

Erwin Temminghoff & Gijs Janssen
Wageningen Universiteit
januari 2001

© No part of this publication may be reproduced. Stored in any retrieval system, or transmitted in any form by means, electronical, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the permission of the authors.

INHOUDSOPGAVE

1	INLEIDING	1
2	<i>IN-SITU</i> METAAL PRECIPITATIE (ISMP)	3
3	METAALSULFIDE PRECIPITATIE	10
3.1	BODEMCHEMISCHE ASPECTEN BIJ ISMP M.B.V. S	11
3.2	BODEM BIOLOGISCHE ASPECTEN BIJ ISMP M.B.V. S	14
4	CONCLUSIES	18
5	LITERATUUR	19

1 INLEIDING

Conventionele 'pump-and-treat' systemen zijn inefficiënt bij het verwijderen van verontreinigingen uit het grondwater vanwege het oppompen van relatief grote hoeveelheden grondwater met een relatief lage concentratie aan verontreinigingen. Veel technologieën die op dit moment ontwikkeld worden zijn er dan ook op gericht de effectiviteit van de 'pump-and-treat' systemen te vergroten. Sommige van deze technologieën reduceren de uiteindelijke hoeveelheid van de verontreinigingen voor het 'pump-and-treat' systeem door de verontreinigingen die anders op de lange termijn naar het grondwater zouden spoelen, te verwijderen uit de bodem. Andere innovatieve technieken zijn erop gericht de effectiviteit van het 'pump-and-treat' systeem te vergroten door de concentratie van de verontreiniging in het onttrokken grondwater te vergroten. Een andere groep van nieuwe technieken behelst het inbrengen van vloeistoffen in het watervoerend pakket om de verontreiniging *in-situ* te behandelen, chemisch, dan wel biologisch. Het *in-situ* aanpakken van grondwaterverontreinigingen is een aantrekkelijk alternatief omdat het de behandeling van vervuilde media *off-site* minimaliseert en het volume aan afvalstromen, vast of vloeibaar dat gestort moet worden reduceert (Deutsch, 1997).

2 *IN-SITU* METAAL PRECIPITATIE (ISMP)

Processen die in het algemeen beschouwd kunnen worden voor een *in-situ* toepassing zijn adsorptie, precipitatie, dehalogenatie, oxidatie/reductie, fixatie en fysische transformatie. Zulke processen kunnen op twee manieren *in-situ* gestimuleerd worden d.m.v.:

- ✓ opvangen van het grondwater in een permeabele reactieve barrière;
- ✓ door middel van het direct aan het grondwater toedienen van de hulpstoffen, via peilbuizen, via directe infiltratie vanuit de bovengrond of via mechanische opmenging van de bodem met de additieven (Delleur, 1998, Suthersan, 1997).

In-situ reactieve barrières behandelen de verontreinigingspluim wanneer deze de doorlaatbare reactieve zones van de barrières passeert. Terwijl natuurlijke of kunstmatige hydrologische gradiënten het grondwater door de reactieve zone van de barrière leiden, verwijderen of degraderen materialen in deze reactieve zone de verontreinigingen waardoor schoon grondwater aan de andere kant van de barrière zijn weg verder vervolgt. In de reactieve zone kan vervolgens een combinatie van fysische, chemische en biologische processen gebruikt worden om de verontreinigingen aan te pakken. De mogelijke technologieën voor het behandelen

van met zware metalen verontreinigd grondwater binnen het kader van de reactieve barrière zijn:

- ✓ manipuleren van de pH en de redoxtoestand van het grondwater zodat metalen precipiteren met precipitatie stoffen zoals gips, calciumapatiet hydroxyapatiet, natriumsulfide, etc. (Delleur, 1998, Suthersan, 1997);
- ✓ adsorberen van metalen aan sorberende stoffen, zoals ijzerhydroxiden, GAC's ('granulated activated carbons'), zeolieten en actieve kool;
- ✓ reduceren van (reduceerbare) metalen door middel van 'reducing agents', zoals organische compost, dithioniet en waterstofsulfide (Delleur, 1998);
- ✓ fytoSORPTIE: adsorberen / immobiliseren van de zware metalen door middel van micro-organismen. De biomassa kan bijvoorbeeld gepakt worden op granulair materiaal dat bij verzadiging vervangen of schoongestript kan worden (Darnall en Hyde, 1989);
- ✓ ionenomsomwisselingen: de reversibele uitwisseling van ionen tussen een vaste fase en de oplossing. Ionenomsomwisselingen vinden plaats wanneer ionen in de oplossing een grotere voorkeur hebben voor de vaste fase dan de ionen die aanvankelijk gesorbeerd zitten aan die vaste fase (Suthersan, 1997).

In het geval van injectie van chemicaliën in de verontreinigde zone van het watervoerend pakket, moet de reactant niet alleen de contaminant degraderen of immobiliseren, maar ook zorgen voor een stabiel geochemisch milieu waarin de verontreiniging niet op een later tijdstip opnieuw mobiliseert (Deutsch, 1997).

De hulpchemicaliën worden meestal toegediend via een ontworpen netwerk van peilbuizen. De techniek kan alleen gebruikt worden wanneer de aard van de verontreiniging bekend is, evenals de concentraties en de verspreiding ervan. De toegediende hulpstof moet specifiek zijn voor bepaalde groepen verontreinigingen. Bijvoorbeeld: de toevoeging van alkalies of sulfiden kan zorgen voor de precipitatie van zware metalen als onoplosbare mineralen (Canter en Knox, 1985).

In de literatuur is zeer weinig informatie te vinden over de *in-situ* toediening van chemische additieven aan het grondwater voor de behandeling van zware metalen. *Ex-situ* is echter al veel meer ervaring opgedaan met het precipiteren van in afvalwater aanwezige zware metalen. Er zijn in principe vier basale typen van chemische additiesystemen die berusten op de lage oplosbaarheid van anorganische stoffen bij een bepaalde pH (Canter en Knox, 1985; Koopmans et al., 1998):

- (1) carbonaatsysteem
- (2) hydroxidesysteem

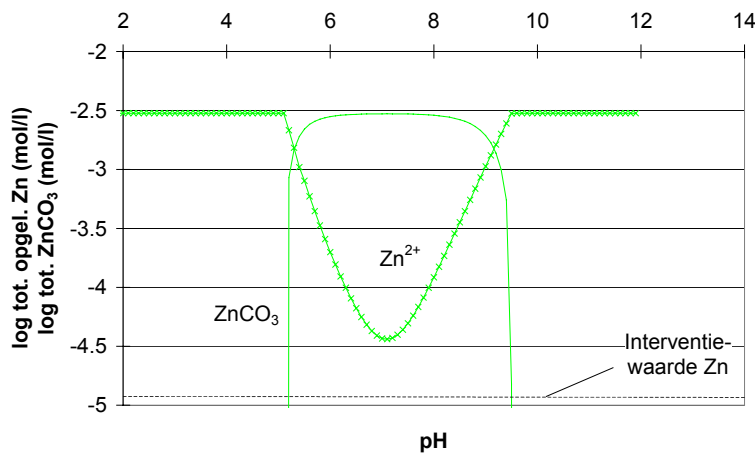
(3) fosfaatsysteem

(4) sulfidesysteem

(1) Carbonaatsysteem

Carbonaatprecipitaten zijn zeer gevoelig voor pH-veranderingen en de stabiliteit van de precipitaten op langere termijn is voor wat zuurdere grondwateren dus onzeker. Een moeilijkheid van het gebruik van het carbonaatsysteem bij het verwijderen van zware metalen uit afvalwater is dat het systeem moeilijk te beheersen is (Canter en Knox, 1985).

In figuur 1 wordt aangetoond dat carbonaatprecipitatie bovendien niet garant staat voor het bereiken van voldoende lage evenwichtsconcentraties voor het element zink. De initiële zinkconcentratie is $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, een concentratie die de norm voor grondwater ($1.22 \cdot 10^{-5}$ mol/l) bijna 250 maal overschrijdt. De figuur is berekend m.b.v. het chemische evenwichten computerprogramma ECOSAT voor variërende pH en een CO_3^{2-} concentratie van 0,1 mol/l. Zelfs bij deze (extreem) hoge CO_3^{2-} concentratie wordt de concentratie aan zink in de oplossing niet voldoende gereduceerd.



Figuur 1. Zinkcarbonaatprecipitatie bij variërende pH. $Zn_{\text{totaal}} = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $CO_{3(\text{totaal})} = 0,1$ mol/l.

(2) Hydroxidesysteem

Het hydroxidesysteem is het meest gebruikte precipitatieprincipe in geval van de behandeling van verontreinigd afvalwater. Door middel van toevoeging van natriumhydroxide (NaOH), of kalk (CaO(s), 'liming') wordt een stijging van de pH bereikt. In geval van CaO verloopt dat via de volgende reacties:





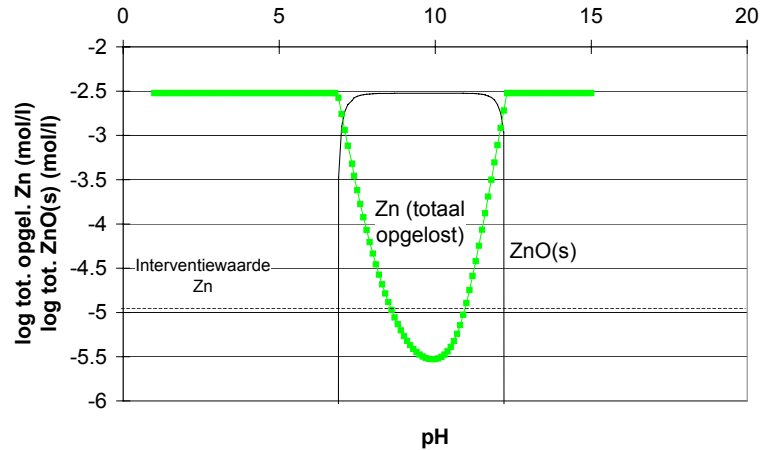
Zware metalen kunnen bij hogere pH vervolgens neerslaan als (hydr)oxiden. Volgens Koopmans et al. (1998) moet in afvalwater een pH van ongeveer 8.5 tot 9.5 bereikt worden om precipitatie van zink te bereiken. Het is haast onmogelijk om in het grondwater een permanente pH-waarde van 8.5 tot 9.5 te handhaven. Zelfs al zou dat lukken, dan nog levert hydroxylering van zware metalen volgens Koopmans et al. (1998) geen voldoende lage evenwichtsconcentraties op (dat wil zeggen niet lager dan de interventiewaarden). Dit blijkt uit Tabel 1, waarin de evenwichtsreacties van de oplossing van de hydroxiden staan weergegeven met de bijbehorende pK_{sp} -waarden en de concentraties aan zware metalen in evenwicht met de hydroxiden bij pH = 8.

Tabel 1 Evenwichtsreacties voor het oplossen van metaalhydroxiden met de bijbehorende oplosbaarheidsprodukten en de evenwichtsconcentraties aan zware metalen in water bij pH = 8. Tevens zijn de interventiewaarden voor de zware metalen in grondwater aangegeven (Koopmans et al., 1998).

reactie	pK_{sp}	concentratie (mg/l)	Interventiewaarde (mg/l)
$\text{Ni(OH)}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	14,0	587	0,075
$\text{Cu(OH)}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	19,0	0.003	0,075
$\text{Zn(OH)}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	16,1	5.19	0,8
$\text{Cd(OH)}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^-$	13,5	3555	0,006
$\text{Pb(OH)}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	15,0	207	0,075

De tabel laat zien dat bij pH 8 de concentraties Ni, Zn, Cd en Pb nog steeds significant hoger zijn dan de interventiewaarden. Koopmans et al. (1998) trekken hieruit de conclusie dat hydroxylering door middel van bekalking nooit een goed immobilisatiemechanisme kan zijn voor zware metalen.

In figuur 2 wordt bovenstaande nog geïllustreerd met een berekening uitgevoerd met ECOSAT. Uit deze figuur blijkt duidelijk dat vorming van zinkoxiden slechts rondom pH = 10 voldoende lage evenwichtsconcentraties Zn^{2+} tot gevolg heeft.



Figuur 2 Zinkoxideprecipitatie bij variërende pH. $Zn_{\text{totaal}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

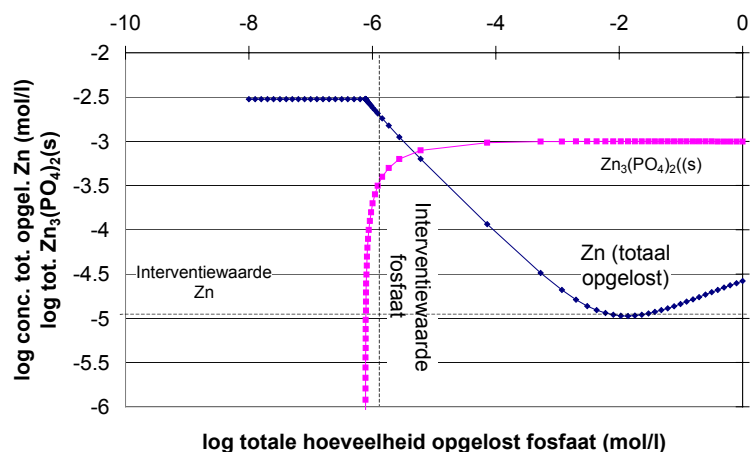
(3) Fosfaatsysteem

Door gebruik te maken van fosfaten kunnen slecht oplosbare fosfaatmineralen van zware metalen gevormd worden, waardoor de verontreinigingen geïmmobiliseerd worden en de biobeschikbaarheid ervan verlaagd. Toevoeging van fosfaten aan het grondwater ligt in Nederland vanwege de vermistingsproblematiek echter gevoelig. Voor zandige gronden geldt een referentiewaarde voor de totale hoeveelheid anorganisch fosfaat in het grondwater van 0,4 mg/l. deze maximale toegestane hoeveelheid is niet voldoende voor het bereiken van voldoende lage concentraties zware metalen in het grondwater, zoals blijkt uit Tabel 2.

Tabel 2. Evenwichtsreacties van het oplossen van fosfaatmineralen en de bijbehorende pK_{rp} en evenwichtconcentraties van zware metalen bij $pH = 5$ en $H_2PO_4^-$ concentratie van 0,4 mg/l (Koopmans, 1998).

Reactie	pK_{rp}	concentratie metaal (mg/l)
$Ni_3(PO_4)_2(c) + 4H^+ \leftrightarrow 3Ni^{2+} + 2H_2PO_4^-$	-8,8	42838
$Cu_3(PO_4)_2(c) + 4H^+ \leftrightarrow 3Cu^{2+} + 2H_2PO_4^-$	-2,2	297
$Zn_3(PO_4)_2(c) + 4H^+ \leftrightarrow 3Zn^{2+} + 2H_2PO_4^-$	-7,1	12356
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O(c) + 4H^+ \leftrightarrow 3Zn^{2+} + 2H_2PO_4^- + H_2O$	-3,8	1012
$Cd_3(PO_4)_2(c) + 4H^+ \leftrightarrow 3Cd^{2+} + 2H_2PO_4^-$	-1	203
$Pb_5(PO_4)_3OH(c) + 7H^+ \leftrightarrow 5Pb^{2+} + 3H_2PO_4^- + H_2O$	4,1	5,2
$Pb_5(PO_4)_3Cl(c) + 6H^+ \leftrightarrow 5Pb^{2+} + 3H_2PO_4^- + Cl^-$	25,1	0,014
$Pb_5(PO_4)_3F(c) + 6H^+ \leftrightarrow 5Pb^{2+} + 3H_2PO_4^- + F^-$	13	5,9

Deze tabel laat de evenwichtsreacties zien van het oplossen van fosfaatmineralen, de bijbehorende pK_{rp} -waarden (het evenwicht van een oplossingsreactie van een vaste fase wordt beschreven met behulp van het reactieproduct K_{rp} , waarvan de negatieve logaritme pK_{rp} is), en de evenwichtsconcentraties van de zware metalen. De concentraties van de zware metalen werden berekend voor een $H_2PO_4^-$ -concentratie van 0,4 mg/l (de referentiewaarde voor totaal anorganisch fosfaat) en voor een pH van 5 (een voor grondwater normale waarde). Onder deze omstandigheden zijn de concentraties van Pb in evenwicht met $Pb_5(PO_4)_3OH$ en $Pb_5(PO_4)_3F$ en van Ni, Cu, Zn en Cd in evenwicht met de fosfaatmineralen van deze metalen zijn significant hoger dan de interventiewaarden. De vorming van deze mineralen heeft daarom geen potentie voor het behandelen van verontreinigd grondwater. Alleen de concentratie van Pb in evenwicht met $Pb_5(PO_4)_3Cl$ is lager dan de referentiewaarde. In figuur 3, berekend met ECOSAT, zien we dat voor het bereiken van de interventiewaarde van zink veel hogere concentraties fosfaat nodig zijn dan toegestaan.

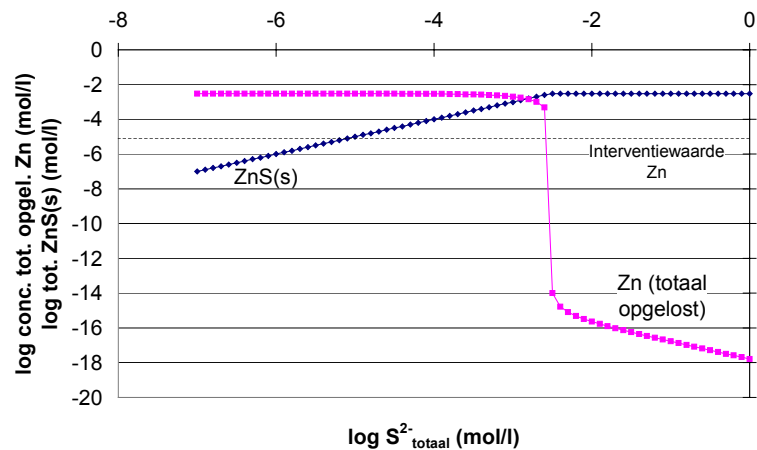


Figuur 3 Zinkfosfaatprecipitatie als functie van totale hoeveelheid opgelost fosfaat. $Zn_{totaal} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $pH = 6$.

(4) Sulfidesysteem

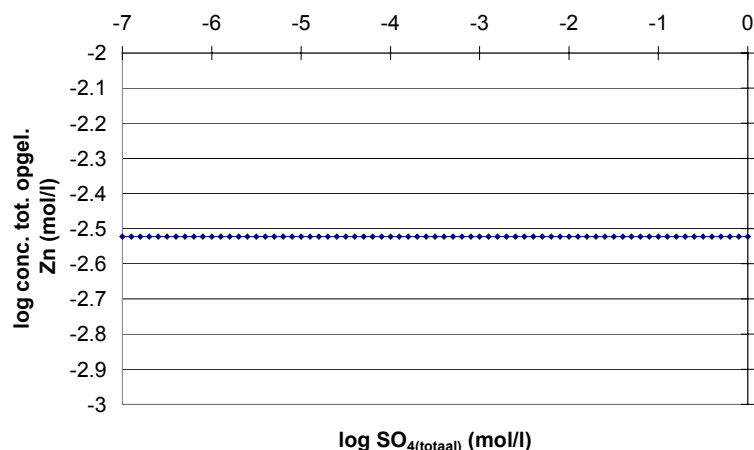
Wanneer men de belangrijkste oplosbaarheidsproducten van deze systemen vergelijkt, is het sulfidesysteem, vanwege de lage oplosbaarheid van sulfidemineralen, in staat om de meeste zware metalen te verwijderen (met uitzondering van arseen) en is dan ook succesvol geweest in conventionele industriële afvalwaterreinigingsinstallaties (Suthersan, 1997). Het grote bezwaar van het sulfidesysteem bij de *ex-situ* behandeling van vervuild water is het feit dat de

gevormde sulfidemineralen bij contact met de atmosfeer worden geoxideerd, waardoor het sulfide wordt omgezet in sulfaat en de metalen weer gemobiliseerd worden. Oxidatie kan in het grondwater, vanwege de lage redoxtoestand die daar vaak heerst, voorkomen worden, waardoor dit probleem bij *in-situ* behandeling van verontreinigd grondwater niet hoeft te spelen. In figuur 4 wordt getoond dat door middel van sulfideprecipitatie inderdaad voldoende lage evenwichtsconcentraties van zink behaald kunnen worden.



Figuur 4 Zinksulfideprecipitatie onder sterk gereduceerde omstandigheden bij variërende S^{2-}_{totaal} . $Zn_{\text{totaal}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $pH = 6$.

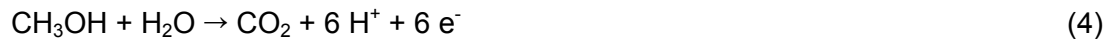
In figuur 5 is te zien dat zwavel toediening onder geoxideerde omstandigheden (wanneer zwavel aanwezig is in de vorm van sulfaat) geen precipitatie van zware metalen kan veroorzaken. De oplosbaarheid van $ZnSO_4$ is hiervoor te hoog.



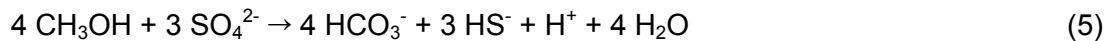
Figuur 5 Zinksulfaatprecipitatie bij variërende $SO_{4(\text{totaal})}$ onder geoxideerde omstandigheden. $Zn_{\text{totaal}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $pH = 6$.

3 METAALSULFIDE PRECIPITATIE

Vorming van metaalsulfiden is een in de natuur veel voorkomend proces. Onder reducerende condities en in aanwezigheid van een geschikte koolstofbron wordt in grondwater aanwezig sulfaat door sulfaatreducerende bacteriën gereduceerd tot sulfide (S^{2-}). Dit sulfide vormt met (mogelijk) aanwezige metaalionen zeer stabiele neerslagen. Biologische sulfaatreductie bestaat uit twee halfreacties, namelijk de reductie van sulfaat tot sulfide en de oxidatie van organisch materiaal, bijvoorbeeld:



Oftewel:



Aangenomen hierbij is dat het sulfide bij gangbare pH-waarden voorkomt als HS^- .

De obligaat anaërobe sulfaatreducerende bacteriën gebruiken sulfaat als electronenacceptor bij de afbraak van organisch materiaal.

Vervolgens kunnen metaalionen neerslaan als metaalsulfiden volgens de volgende reactie:



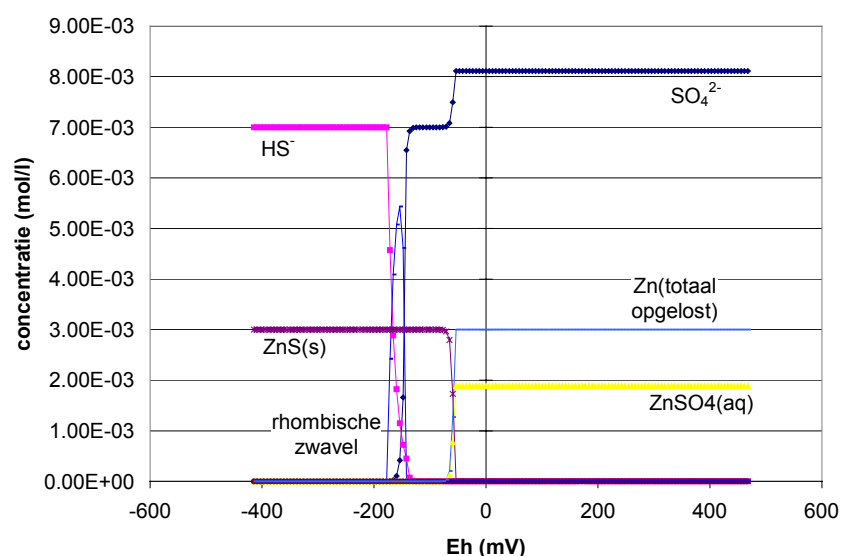
Dit proces kan in principe aangewend worden voor het immobiliseren van metalen op locaties met verontreinigd grondwater. Daarbij kan op verschillende manieren gezorgd worden voor voldoende sulfide-ionen in het systeem d.m.v.:

- 1) directe injectie van S^{2-} in de vorm van natriumsulfide (Na_2S). Aangezien het sulfide-ion één van de meest gereduceerde ionen is, zal het echter onder licht oxiderende omstandigheden zeer snel worden omgezet in sulfaat (SO_4^{2-}) (Suthersan, 1997). Wanneer Na_2S gebruikt wordt als sulfidebron is dient het milieu waarin het precipitatieproces moet plaatsvinden daarom continu zeer anaëroob te blijven;
- 2) toevoeging van een makkelijk degradeerbaar organisch substraat (naast sulfaat) aan het grondwater, welke door sulfaatreducerende bacteriën wordt gebruikt als koolstofbron. Bijkomend voordeel hiervan is dat bij de afbraak van dit substraat door de micro-organismen zuurstof verbruikt wordt waardoor een meer gereduceerd milieu gehandhaafd wordt en de stabiliteit van de gevormde metaalsulfiden gewaarborgd blijft. Voorwaarde is wel dat er voldoende zwavel in het grondwater aanwezig is. Is dit niet het geval, dan moet tevens een zwavelhoudende stof aan het grondwater worden toegevoegd.

Zowel bodemchemische als microbiologische aspecten spelen een belangrijke rol bij de *in-situ* metaal precipitatie m.b.v. het sulfaat/sulfide systeem. Beide aspecten worden dan ook uitvoerig besproken.

3.1 BODEMCHEMISCHE ASPECTEN BIJ ISMP M.B.V. S

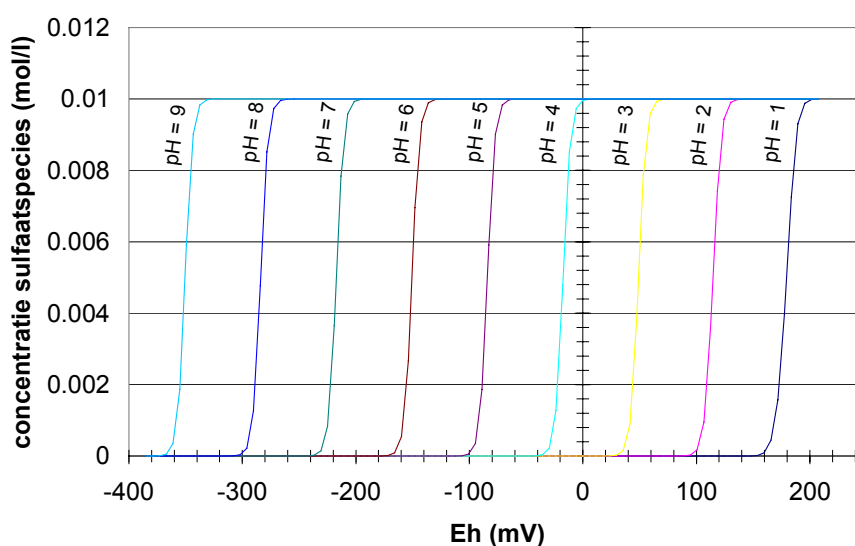
Een belangrijk parameter is de redoxtoestand van de bodem. In figuur 6 wordt getoond hoe de speciatie van Zn en S verloopt bij variërende redoxpotentiaal. Bij een hogere redoxpotentiaal dan ongeveer -50 mV is alle zwavel aanwezig in de vorm van sulfaat. Sulfaat complexeert gedeeltelijk met een deel van het aanwezige zink tot $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$, wat overigens net als Zn^{2+} mobiel is en door organismen opgenomen kan worden, zodat $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$ -vorming niet gezien kan worden als immobilisatie en/of detoxificatie van zink. Wanneer de redoxpotentiaal daalt tot onder -50 mV, wordt een ten opzichte van het zink equivalente hoeveelheid sulfaat gereduceerd tot sulfide en op die manier alle zink neergeslagen als β -ZnS. De rest van het aanwezige sulfaat wordt pas gereduceerd bij een redoxtoestand van ongeveer -150 mV (onder vorming van respectievelijk rhombische zwavel en HS^-).



Figuur 6. Zn- en S-speciatie bij variërende redoxpotentiaal (Eh).

$$S_{\text{totaal}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l. } Zn_{\text{totaal}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l. } pH = 6.$$

Zoals is aangegeven in vergelijking (4) speelt ook de pH een belangrijke rol bij de omzetting van SO_4^{2-} in S^{2-} . Figuur 7 geeft dan ook aan dat voor iedere (hele) waarde van de pH tussen 1 en 9 de redoxpotentiaal moet dalen om de sulfaatspecies te reduceren tot sulfidespecies.



Figuur 7. Redoxovergang sulfaat-sulfide bij verschillende pH-waarden. $S_{\text{totaal}} = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l. (Andere zwavelverbindingen dan sulfaat- en sulfidespecies zijn in dit pH-Eh-traject kwantitatief verwaarloosbaar).

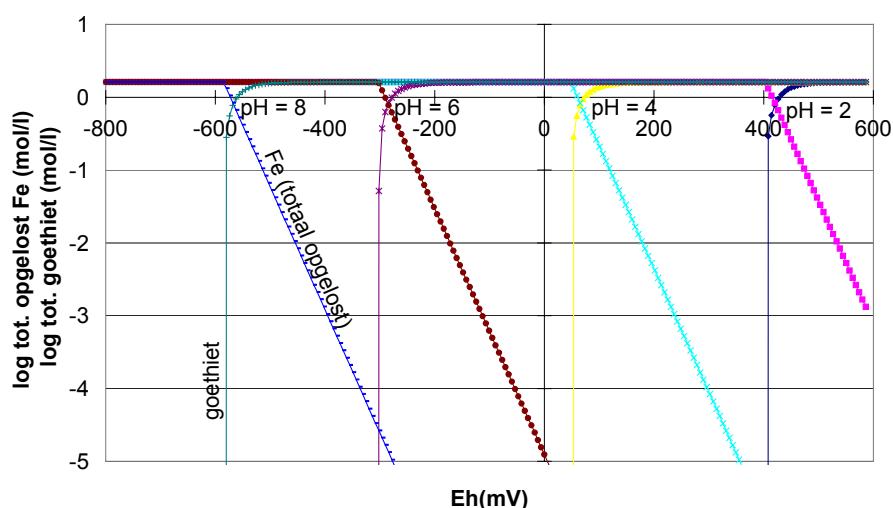
Bij een stijging van de pH met één eenheid, moet de redoxpotentiaal ongeveer 65 mV lager zijn om reductie van sulfaat te bereiken. Voor pH 6 en lager (normale pH-waarden voor een bodem) een redoxstoestand van -200 mV voldoende laag is om (chemisch) sulfaatreductie te bewerkstelligen.

In Tabel 3 wordt een opsomming gegeven van een aantal belangrijke metaalsulfiden en de bijbehorende ($pe + pH$)-waarde waaronder de metaalsulfiden gevormd kunnen worden. De ($pe + pH$)-waarden zijn gegeven voor pH 7.

Tabel 3. $pe + pH$ -waarden waarbij verschillende metaalsulfiden precipiteren. $pH = 7$, $(SO_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ M, $pCO_2 = 0.0003$ atm. (Lindsay, 1979).

$pe + pH$	metaalsulfide
4.73	Cu ₂ S
	CuS
4.73	CdS
4.66	PbS
4.28	α -ZnS
4.24	α -FeS ₂
3.53	MnS ₂
3.52	MnS
1.14	MgS

Uit Tabel 3 kan worden afgeleid dat zink (in de vorm van α -ZnS) en ijzer (in de vorm van pyriet, FeS_2) bij ongeveer dezelfde redoxpotentiaal precipiteren als metaalsulfide. Lindsay (1979) maakt bij de bespreking van de metaalsulfiden de aantekening dat vanwege dit feit eerst alle ijzer in pyriet omgezet wordt voordat sulfide met zink kan precipiteren. Lindsay stelt namelijk dat concentratie Zn^{2+} niet significant omlaag gebracht kan worden door de vorming van α -ZnS omdat de redox wordt gestabiliseerd door de omzetting van ijzeroxiden in FeS_2 (pyriet). Nadat de niet-stabiele ijzeroxiden zijn omgezet in pyriet kan de (pe + pH)-waarde verder zakken en kan α -ZnS -precipitatie de Zn^{2+} -activiteit omlaag brengen. Aangezien bodems normaal gesproken veel meer ijzer bevatten dan zink, zou er voor de vorming van zinksulfide dus zeer veel sulfaat nodig kunnen zijn. Verreweg het belangrijkste ijzermineraal in de Nederlandse bodems is goethiet (α - FeOOH). Goethiet is een Fe^{3+} -mineraal welke in oplost bij een lage redoxpotentiaal, aangezien Fe^{3+} dan wordt gereduceerd tot Fe^{2+} welke veel beter oplosbaar is in water. Fe(II) -oxiden zijn veel beter oplosbaar dan Fe(III) -oxiden en ook minder stabiel dan ijzersulfiden. Het ijzer dat afkomstig is van opgelost goethiet is dus beschikbaar voor de vorming van ijzersulfiden. Het is belangrijk om te weten hoeveel Fe^{2+} in oplossing zal gaan tijdens het verlagen van de redoxtoestand in de bodem, omdat op die manier een schatting gemaakt kan worden van de hoeveelheid ijzersulfiden die gevormd zal gaan worden bij een bepaalde sulfideproductie, en dus hoe groot de buffer zal zijn voor nageleverde zware metalen. Het oplosgedrag van goethiet bij verschillende pH- en redoxwaarden wordt geïllustreerd in figuur 8.



Figuur 8. Effect van Eh en pH op de oplosbaarheid van goethiet. $\text{Fe}_{\text{totaal}} = 1,61$ mol/l (voor een schatting van de hoeveelheid ijzer in de bodem is uitgegaan van 1% goethiet).

Uit deze figuur valt op te maken dat de pH van de bodem een zeer sterke invloed heeft op de redoxwaarde waaronder goethiet in oplossing gaat. Bij een pH-waarde van 6 is alle goethiet opgelost wanneer de redoxpotentiaal lager is dan ongeveer – 300mV. In een wat zuurdere bodem met pH = 4 is alle goethiet al bij een redoxtoestand van +60mV in oplossing gegaan.

Steketee (1997) stelt echter dat pyrietvorming voorafgegaan wordt door de vorming van het veel minder stabiele ijzersulfide FeS(amorf). Dit verloopt volgens de volgende twee reacties:



Vanwege de lagere stabiliteit van FeS(amorf) in vergelijking met de sulfiden van zware metalen zal bij contact tussen zware metalen (bijvoorbeeld Zn^{2+}) en FeS(amorf) de volgende reactie optreden:



Op deze manier kunnen FeS(amorf) en ook andere ijzersulfiden zoals het kristallijne FeS (troiliet), $(\text{FeS}_{0.94})_n$ (mackinawiet) en Fe_3S_4 (greigiet) een belangrijke buffer vormen van eventueel teveel geproduceerd sulfide. Nalevering van zware metalen uit niet met organisch substraat doorstroomde bodemgedeelten of vanuit de bovengrond kan hiermee opgevangen worden. Steketee (1997) stelt dan ook dat het nuttig is om doelbewust een overmaat aan sulfide te produceren en deze te bufferen in de vorm van ijzersulfiden.

De vorming van het kristallijne pyriet uit FeS(amorf) vindt langzaam plaats: in de praktijk blijkt het vaak een proces van jaren. Steketee (1997) ziet pyrietvorming dan ook niet als een probleem omdat eerst alle ijzeroxiden omgezet zouden moeten worden voordat zware metalen met het sulfide neer kunnen slaan (de zware metalen slaan zoals juist beschreven eerder neer dan pyriet), maar wel omdat uiteindelijke omzetting van FeS(amorf) in pyriet de bufferrol van FeS(amorf) teniet doet. Éénmaal in het stabiele pyriet vastgelegd sulfide zal namelijk niet of nauwelijks meer met zware metalen kunnen precipiteren volgens een reactie zoals (9).

3.2 BODEM BIOLOGISCHE ASPECTEN BIJ ISMP M.B.V. S

Sulfaatreducerende bacteriën (SRB) onderscheiden zich van andere organismen doordat zij sulfaat niet alleen reduceren voor assimilatieve doeleinden (incorporatie

van sulfide in aminozuren), maar ook voor dissimilatieve doeleinden. Elke zwavelhoudende stof met een oxidatietoestand hoger dan die van sulfide kan gebruikt worden als electronenacceptor voor de oxidatie van organische koolstofbronnen.

De sulfaatreducerende bacteriën kunnen worden onderverdeeld in 12 verschillende genera: *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfobacter*, *Desulfomonas*, *Desulfobulbus*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfonema*, *Desulfobacterium*, *Desulfomicrobium*, *Thermodesulfobacterium* en *Archaeoglobus*.

De voedingseisen van de sulfaatreducerende bacteriën zijn relatief eenvoudig. Ten eerste is een anorganische electronenacceptor vereist voor de meeste soorten. Gewoonlijk voorziet sulfaat hierin, al kunnen sommige soorten ook andere sulfaathoudende stoffen zoals thiosulfaat, tetrathionaat, sulfiet en elementaire zwavel gebruiken. In afwezigheid van zwavelhoudende stoffen kunnen sommige soorten ook substraten als pyruvaat, fumarate, malaat en lactaat fermenteren en *Desulfovibrio spp.* en *Desulfobulbus spp.* kunnen ook nitraat en nitriet reduceren.

De koolstofbron die gebruikt wordt voor de reductie van de electronenacceptor varieert van genus tot genus. Ze bestaan voornamelijk uit:

- vluchtige vetzuren zoals acetaat, propionaat en butyraat;
- vetzuren met drie en vier koolstofatomen zoals lactaat, pyruvaat en malaat;
- alcoholen zoals methanol, ethanol en propanol;
- suikers en vetzuren met langere ketens.

Het betreft hier steeds relatief eenvoudige verbindingen, maar omdat er in de natuur altijd sprake is van meerdere soorten bacteriën naast elkaar, is ook groei mogelijk in een omgeving waar alleen complexe substraten aanwezig zijn. De sulfaatreducerders groeien dan op tussenproducten die door andere bacteriën worden afgescheiden.

Ook moleculair waterstof kan gebruikt worden als waterstofbron en electronendonor, waarbij sommige soorten een organische koolstofbron nodig hebben en sommige soorten ook CO₂ kunnen gebruiken als koolstofbron en dus chemo-autotroof zijn.

Hoewel de genoemde substraten ook door andere anaërobe bacteriën kunnen worden gebruikt, zijn de sulfaatreducerders vaak in het voordeel doordat zij (afhankelijk van het milieu) sneller groeien en een hogere opbrengst hebben (Steketee, 1997).

Kramer (1991) maakt onderscheid tussen:

- sulfaatreducerende bacteriën die niet in staat zijn het substraat verder te oxideren dan tot acetaat (de zogenaamde "niet-volledige substraat oxideerders"): hoewel enige incorporatie van acetaat wel kan plaatsvinden als gevolg van mixotrofe assimilatie⁽¹⁾ vindt verdere aan sulfaatreductie gekoppelde oxidatie van acetaat niet plaats bij de deze soorten SRB (Postgate, 1979). Tot deze groep behoren onder andere de lactaat-oxiderende soorten van de genera *Desulfotomaculum* en *Desulfovibrio*.
- sulfaatreducerende bacteriën die wel in staat zijn acetaat verder te oxideren tot kooldioxide (de zogenaamde "volledige substraatoxideerders). Genera behorende tot deze groep zijn *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium*, *Desulfobacter* en *Desulfococcus* en bovendien ook enkele *Desulfotomaculum*soorten en de soort *Desulfovibrio baarsii* (Steketee, 1997; Kramer, 1991).

De meeste sulfaatreducerende bacteriën vereisen geen speciale organische groeifactoren, hoewel organische materialen zoals gist en mengsels van aminozuren de groei kunnen stimuleren. Deze effecten kunnen toegeschreven worden aan de Eh-verlagende werking van cysteïne en de chelaatvormende werking van aminozuren met Fe²⁺. Een relatief hoge concentratie ijzer is noodzakelijk voor de sulfaatreducerende bacteriën, met name voor *Desulfovibrio*. Ijzer is noodzakelijk voor de bouw van celbestanddelen zoals cytochromen, nodig voor het electronentransport. Wanneer sulfaat wordt gereduceerd, wordt ijzer omgezet in het zeer slecht oplosbare FeS waardoor het ijzer niet meer beschikbaar is voor de microorganismen. Verschillende aminozuren en peptides kunnen met Fe²⁺ chelaten vormen, waardoor precipitatie van FeS wordt verminderd en er meer ijzer beschikbaar blijft (Postgate, 1979).

Ammonium dient meestal als de stikstofbron voor de groei van sulfaatreducerende bacteriën, hoewel de dissimilatieve reductie van nitraat en nitriet ook in stikstof kan voorzien (Gibson, 1990). Bovendien kunnen sommige soorten ook gasvormige stikstof (N₂) fixeren (Postgate, 1979). Okabe et al. (1992) geven een limiterende C:N ratio van 45:1 tot 120:1 (m/m) voor *Desulfovibrio desulfuricans*.

Een andere voor de groei van de sulfaatreducerders belangrijke nutriënt is fosfor. Okabe et al. (1992) noemen een limiterende C:P ratio van 400:1 tot 800:1 (m/m) voor de groei van *Desulfovibrio desulfuricans*. Verder kunnen gistextract, vitamines (o.a. B12), NaCl en MgCl₂ gebruikt worden om de groei te stimuleren. Vooral de specifieke acetaatoxiderende sulfaatreducerders zijn voor snelle groei afhankelijk van voldoende hoge concentraties magnesium- of natriumchloride in het milieu.

Sulfaatreducerende bacteriën, als groep, kunnen aangetroffen worden in allerlei milieus. Ze kunnen temperaturen overleven variërend van lager dan -5°C tot boven het kookpunt van water. Daarnaast kunnen ze groeien in vacuüm en onder zeer hoge druk (bijvoorbeeld op de oceaanbodem) en ze tolereren pH-waarden van lager dan 5 tot ongeveer 9.5 en een brede range van osmotische waarden. Sulfaatreducerende bacteriën als groep stellen slechts aan één milieufactor strenge eisen: het milieu dient voor de groei van de sulfaatreducerende bacteriën een lage redoxpotentiaal te bezitten: maximaal ongeveer -150 tot -200mV (pH 7), aangezien de belangrijkste metabolische oxidatiereacties die de sulfaatreducerende bacteriën uitvoeren een standaard redoxpotentiaal (Eh) bezitten die in dit gebied of lager valt (Postgate, 1979). Dit betekent niet dat in aërobe milieus geen sulfaatreducerende bacteriën aanwezig zijn. In vrijwel ieder willekeurig bodem- of watermonster kunnen SRB aangetroffen worden, maar alleen onder anaërobe condities zijn de bacteriën actief (Postgate, 1979).

Het temperatuur-optimum van sulfaatreducerende bacteriën ligt voor de meeste soorten tussen de 30°C en 40°C . De activiteit daalt sterk, namelijk met een factor twee tot vijf, wanneer de temperatuur daalt tot 10°C (een voor grondwater normale waarde). Het pH-optimum van de meeste soorten sulfaatreducerende bacteriën ligt rond pH 7, waarbij de activiteit sterk verminderd wordt indien het milieu zuurder wordt dan pH 6 of basischer dan pH 9 (Kramer, 1991).

Wanneer inactieve sulfaatreducerende bacteriën door gunstiger wordende omstandigheden beginnen te groeien gaat dat vaak gepaard met chemische en fysische veranderingen in het medium. Hieronder volgt een opsomming van de belangrijkste van deze effecten:

- ✓ Sulfideproductie: sulfide is het eindproduct van de sulfaatreductie. Het sulfide-ion heeft een E'_0 van ongeveer -250mV ($T=298\text{K}$, pH 7). De groei van de bacteriën gaat dan ook gepaard met een verlaging van de redoxpotentiaal (tot ongeveer deze waarde onder dezelfde condities). De activiteit van aerobe microorganismen zal sterk afnemen of geheel stoppen. Bovendien is sulfide giftig voor veel microorganismen, evenals voor de meeste macroorganismen, waardoor de meeste hogere planten en dieren zullen sterven indien het sulfide niet in voldoende mate geprecipiteerd. Organisch materiaal wordt vooral gefermenteerd (gereduceerd) in plaats van geoxideerd.

- ✓ pH-verandering: het geproduceerde sulfide wordt omgevormd tot het vluchtige H₂S of tot HS⁻, waardoor het medium basischer wordt. Bovendien wordt CO₂, ook een eindproduct van de sulfaatreductie, omgezet in bicarbonaat wat ook een pH-stijging tot gevolg heeft. pH-stijging wordt tegengegaan wanneer gelijktijdig metabolische reacties plaatsvinden die zuren als eindproduct opleveren (zoals bepaalde fermentatiereacties) en wanneer het sulfide met metaalionen neerslaat.
- ✓ Verwijdering van H₂, sulfaat en zware metalen: H₂ is een eindproduct van anaerobe fermentaties. Veel sulfaatreducerende bacteriën kunnen H₂ gebruiken bij de sulfaatreductie. Sulfaat wordt als vanzelfsprekend verwijderd doordat het wordt gereduceerd tot sulfide, wat, zoals reeds vermeld, kan neerslaan met zware metalen.

Tenslotte kan nog vermeld worden dat de activiteit van sulfaatreducerende bacteriën vaak opgemerkt kan worden door zwartkleuring van het medium, wat veroorzaakt wordt door vorming van ijzersulfide, FeS.

4 CONCLUSIES

Het *in-situ* aanpakken van grondwaterverontreinigingen is een aantrekkelijk alternatief omdat het de behandeling van vervuilde media *off-site* minimaliseert en het volume aan afvalstromen, vast of vloeibaar dat gestort moet worden reduceert. Een veel belovende techniek is het injecteren van chemicaliën in de verontreinigde zone van het watervoerende pakket waarbij de contaminant (zware metalen) geïmmobiliseerd wordt middels precipitatie. *In-situ* is er echter nog weinig tot geen ervaring met deze methode terwijl *ex-situ* al veel meer ervaring opgedaan is met het reinigen van afvalwater. Van vier additie systemen (carbonaat, hydroxide, fosfaat en sulfide) is het sulfide systeem, mits de juiste condities aanwezig zijn, dan wel gecreëerd worden, de meest veel belovende. De vorming van metaalsulfiden is een in de natuur veel voorkomend proces. Onder reducerende condities en in aanwezigheid van een geschikte koolstofbron wordt in grondwater aanwezig sulfaat door sulfaatreducerende bacteriën gereduceerd tot sulfide (S²⁻). Dit sulfide vormt met (mogelijk) aanwezige metaalionen zeer stabiele neerslagen. Middels modelberekeningen is aangetoond voor zink dat concentraties verlaagd kunnen worden tot ver beneden de interventiewaarde. Zowel bodemchemische aspecten (redoxtoestand, pH, competitie, etc.) als microbiologische aspecten (bacteriesoort, voedingstoestand, etc) aspecten spelen een belangrijke rol bij het af niet slagen van de *in-situ* metaal precipitatie m.b.v. het sulfaat/sulfide systeem. Mede daarom is het

belangrijk om de verontreinigde locatie goed te karakteriseren. Vervolgens moeten een aantal laboratorium experimenten uitwijzen of en hoe de bodemlocatie 'gemanipuleerd' kan worden zodat optimale condities ontstaan voor metaalsulfideprecipitatie. Afhankelijk van deze laboratoriumresultaten kan dan uiteindelijk besloten worden of en hoe het beste 'in-situ' metaal precipitatie (ISMP) kan worden uitgevoerd op de desbetreffende locatie.

5 LITERATUUR

- Akagi, J.M. en Jackson, G. 1967. *Degradation of glucose by proliferating cells of Desulfotomaculum nigrificans*. Applied Microbiology, Vol. 15, Nr. 6, p. 1427-1432. American Society for Microbiology. Chicago.
- Alloway, B.J. (editor).1990. *Heavy metals in soils*. Blacky and Son Ltd. Glasgow / Londen.
- Christensen, B. et al. 1996. Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment. Water Research, vol. 30, Nr. 7, p. 1617-1624. Elsevier Science Ltd. New York.
- Czupyrna, G., Levy, R.D., MacLean, A.I., Gold, H. 1989. *In Situ Immobilization of Heavy-Metal-Contaminated Soils*. Pollution Technology Review No. 173. Noyes Data Corporation. Park Ridge, New Jersey.
- Darnall, D.W. en Hyde, L.D. 1989. *Removal of heavy metal ions from groundwaters using an algal biomass*. Proceedings of the 2nd National Conference november 27-29, 1989, Washington, D.C., p. 41-45. Hazardous Materials Control Research Institute. Silverspring (Verenigde Staten).
- Delleur, J.W. (editor).1997. *The handbook of groundwater engineering*. CRC Press LLC. Boca Raton (Verenigde Staten).
- Deutsch, W.J. 1997. *Groundwater chemistry: fundamentals and applications to contamination*. Lewis Publishers. New York.
- Dvorak, D.H. et al. 1992. *Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: results from pilot-scale reactors*. Biotechnology and Bioengineering, 40, p. 609-616. John Wiley and Sons. New York.
- Gibson, G.R. 1990. *Physiology and ecology of the sulphate-reducing bacteria*. Journal of Applied Microbiology, 69, p. 769-797.
- Grant, W.D. en Long, P.E. 1985. *Environmental Microbiology*. The handbook of environmental chemistry Vol 1/D, p. 125-237. Springer-Verlag. Heidelberg (Duitsland).
- Hammack, R.W. en Edenborn, H.M. 1992. *The removal of nickel from mine waters using bacterial sulfate reduction*. Applied Microbiology and Biotechnology, 37, p. 674-678. Springer-Verlag. Heidelberg (Duitsland).

- Houten, R.T. van,. 1996. *Biological sulphate reduction with synthesis gas*. Vakgroep Milieutechnologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.
- Huang, C. 1997. *Feasibility study of surfactant use for remediation of organic and metal contaminated soils*. Journal of soil contamination, 6(5), p. 537-556. AEHS.
- Janssen, R.P.T. 1995. *Speciation of heavy metal ions as influenced by interactions with montmorillonite, Al hydroxide polymers and citrate*. Landbouwniversiteit Wageningen. Wageningen.
- Klemps, R. et al. 1985. *Growth with hydrogen, and further physiological characteristics of Desulfotomaculum species*. Archives of Microbiology, 143, p. 203-208. Springer-Verlag. Heidelberg (Duitsland).
- Koopmans, G.F., Chardon, W.J., Bril, J., Ruiter, P.C. de, Dolging, J. 1998. *Applicability of Immobilizing Agents for the Remediation of Heavy Metal Polluted Soils in The Netherlands*. Rapporten programma geïntegreerd bodemonderzoek, volume 17. Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek. Wageningen.
- Kramer, J.F. 1991. *Sulfaatreductie met waterstof en ethanol als electronendonoren, in een gaslift- en fluïde bed reactor*. Vakgroep Milieutechnologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.
- Levett, P.N. 1990. *Anaerobic bacteria: a functional biology*. Open University Press. Philadelphia.
- Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley. New York.
- Meijer, S.C.F. 1996. *Zuurstofregeling van de biologische sulfide-oxydatie op basis van de redox-potentiaal*. Vakgroep Milieutechnologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.
- National Research Council. 1994. *Alternatives for groundwater cleanup*. National Academy Press. Washington, D.C.
- Neretnieks, I. en Ågren, T. (editors). 1993. *Workshop on contaminated soils – risks and remedies*. Proceedings. Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology. Stockholm.
- Okabe, S. et al. 1992. *Factors affecting microbial sulfate reduction by Desulfovibrio desulfuricans in continuous culture: limiting nutrients and sulfide concentration*. Biotechnology and Bioengineering, 40, p. 725-734. John Wiley & Sons. New York.
- Ollivier, B. et al. 1988. *Characterization of Desulfovibrio fructosovorans sp. nov.* Archives of Microbiology, 149, p. 447-450. Springer-Verlag. Heidelberg (Duitsland).
- Oude Elferink, S.J.W.H. 1998. *Sulfate-reducing bacteria in anaerobic bioreactors*. Vakgroep Microbiologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.
- Postgate, J.R. 1979. *The sulphate-reducing bacteria*. Cambridge University Press. Cambridge.
- Postgate, J.R. en Kelly, D.P. (editors). 1982. *The sulphur bacteria*. Proceedings of the Royal Society meeting. The Royal Society. Londen.
- Projectplan Beheersing van zinkverontreinigingen in de bodem met in-situ metaalprecipitatie*. 1999. Arcadis Heidemij Realisatie. Waalwijk.

- Suthersan, S.S. 1997. *Remediation engineering: design concepts*. Lewis Publishers. New York.
- Steketee, J.J. 1998. *Haalbaarheidsonderzoek in-situ immobilisatie van zware metalen in grondwater industrieterrein Budel Dorplein door microbiologische sulfide productie*. Programma Milieutechnologie. Tauw. Deventer.
- Tichy, R. 1996. *Strategy for leaching of zinc from artificially contaminated soil*. Environmental Technology, 7, p. 1181-1192. Publications Division Selper Ltd.
- Webb, J.S. et al. 1998. Metal removal by sulphate-reducing bacteria from natural and constructed wetlands. *Journal of Applied Microbiology*, 84, p. 240-248. The Society for Applied Microbiology.
- Weijters, P.A.H. 1997. *De mogelijkheden van biologische in-situ bodemsanering van kerosine onder aerobe condities*. Vakgroep Bodemkunde en Plantenvoeding, Wageningen Universiteit. Wageningen.
- Widdel, F en Hansen, T.A. 1998. *The dissimilatory sulfate- and sulfur reducing bacteria*. The Prokaryotes, deel 2, p. 583-613.

Fase 1.1: Theoretische beschouwing en opstellen vuistregel ISMP-project

SKB

Consortium:

- ARCADIS Heidemij Realisatie (AHR)
- ARCADIS Heidemij Advies (AHA)
- Wageningen Universiteit (WU)
- Een verzinkerij

6 oktober 2000
110304/OA0/002/000038pn

Goedgekeurd:

Inhoud		
1	Inleiding	3
2	Onderzoeksopzet met resultaten	4
2.1	Literatuurstudie door WU	4
2.2	Ontwerp pilotproef	5
2.2.1	Beschrijving methode	5
2.2.2	Plaats van de pilot.	5
2.2.3	Inrichting proefveld	6
2.2.4	Monitoringschema en planning	6
2.3	Plaatsing peilbuis en bemonstering bodemmateriaal	7
2.4	Uitvoering extra meetronde	7
3	Conclusies en advies	8
Bijlage 1	Beheersing van mobiele zinkverontreiniging in de bodem ISMP (Lit. onderzoek WU)	9
Bijlage 2	Situering boring/ peilbuis op de locatie	26
Bijlage 3	Boorbeschrijving met legenda	28
Bijlage 4	Meetresultaten extra meetronde (Redox, pH, Ec en O2)	29
Bijlage 5	Toetsing resultaten onderzoek fase 1.1 aan het basisprojectplan	31

1 Inleiding

In opdracht van het SKB, heeft het consortium (AHR, AHA, WU, een verzinkerij) fase 1.1 van het In Situ Metaal Precipitatie (ISMP)-onderzoek uitgevoerd.

Het basisprojectplan van 12-1-2000 (209/121/EtB/idq) vormt de basis voor de uitgevoerde werkzaamheden.

Het totale ISMP project is verdeeld in twee onderzoek fasen, met als doel de technische haalbaarheid van de ISMP techniek op praktijkschaal vast te stellen.

Fase 1 bestaat uit een literatuurstudie (fase 1.1) en een proef op laboratoriumschaal (fase 1.2).

Na fase 1 is een go/ no-go moment ingebouwd voor wat betreft de uitvoering van fase 2.

Fase 2 bestaat uit een pilot proef op de locatie van de verzinkerij (fase 2.1) en een fase van kennisoverdracht (fase 2.2).

De belangrijkste afgeleide doelstelling is de vraag te beantwoorden of de ISMP techniek geschikt is om een concrete oplossing te bieden voor het bodemverontreinigingsprobleem op de locatie van de verzinkerij.

Leeswijzer:

Voorliggend rapport is een rapportage op hoofdpunten. In het rapport worden de belangrijkste aspecten genoemd, waarbij voor detailinformatie verwezen wordt naar bijlage 1 die is opgesteld door de WU.

Het rapport is als volgt opgebouwd:

- Hoofdstuk 1: Inleiding.
- Hoofdstuk 2: Onderzoeksopzet met resultaten.
- Hoofdstuk 3: Conclusies en advies.

Toetsing output fase 1.1;

In bijge 5 is de tabel uit het basisprojectplan opgenomen. Hieruit valt af te lezen welke werkzaamheden door wie zijn uitgevoerd, met bijbehorende output.

2 Onderzoeksopzet met resultaten

In fase 1.1 van het onderzoek zijn de volgende activiteiten uitgevoerd:

- **Literatuurstudie:** het schrijven van een wetenschappelijke notitie over de werking van de processen die leiden tot ISMP voor met name zink. Beschouwing van mogelijke hulpstoffen, waarmee ISMP kan worden bewerkstelligd/ gestimuleerd.
- **Ontwerp van de pilotproef**, inclusief het infiltratie en injectie systeem, meetfilters en monitoringsplan.
- **Bemonstering van bodemmateriaal** ten behoeve van de uitvoering van fase 1.2. Bij het bemonsteren van het bodemmateriaal is tevens een peilbuis geplaatst (nr. 2000), die gebruikt wordt bij de pilotproef (fase 2).
- **Uitvoeren extra meetronde** (O₂, Redox, pH en EC) op de locatie van de verzinkerij.

Genoemde onderzoeksactiviteiten worden in navolgende paragrafen nader beschreven.

2.1 Literatuurstudie door WU

In bijlage 1 is de literatuurlijst opgenomen van de bij de literatuurstudie geraadpleegde informatiebronnen.

Uit de literatuurstudie is het volgende gebleken:

van vier additie systemen (carbonaat, hydroxide, fosfaat en sulfide) is het sulfide systeem, mits de juiste condities aanwezig zijn, dan wel gecreëerd worden, de meest veel belovende. De vorming van metaalsulfiden is een in de natuur veel voorkomend proces. Onder reducerende condities en in aanwezigheid van een geschikte koolstofbron wordt in grondwater aanwezig sulfaat door sulfaatreducerende bacteriën gereduceerd tot sulfide (S²⁻). Dit sulfide vormt met (mogelijk) aanwezige metaalionen zeer stabiele neerslagen. Middels modelberekeningen is aangetoond voor zink dat concentraties verlaagd kunnen worden tot ver beneden de interventiewaarde. Zowel bodemchemische aspecten (redoxtoestand, pH, competitie, etc.) als microbiologische aspecten (bacteriesoort, voedingstoestand, etc) aspecten spelen een belangrijke rol bij het af niet slagen van de *in-situ* metaal precipitatie m.b.v. het sulfaat/sulfide systeem.

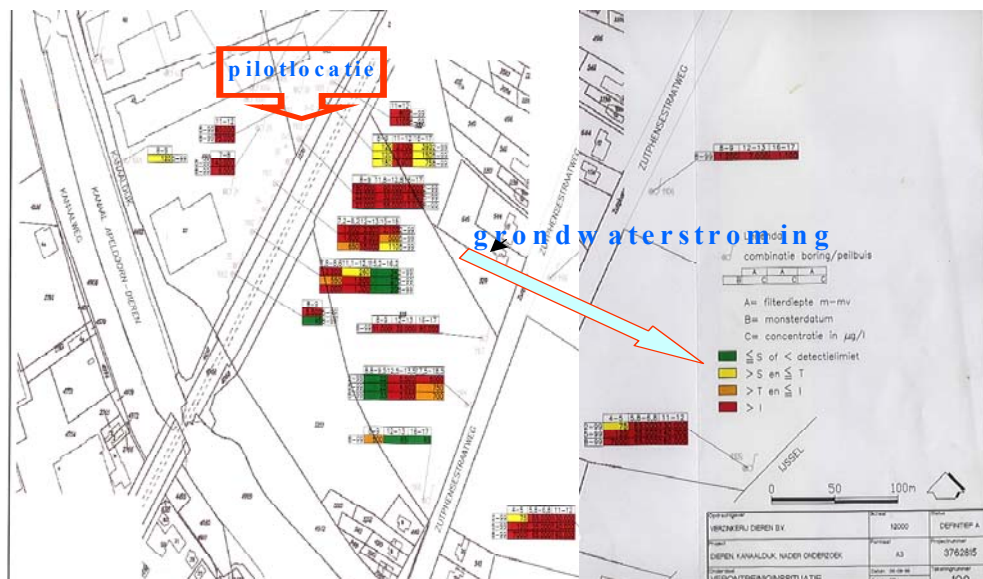
2.2 Ontwerp pilotproef

2.2.1 Beschrijving methode

De IMSP-pilot op het terrein van de verzinkerij wordt uitgevoerd als zogenaamde Pull-Push-Pull (P3) proef. De drie deelfases in deze opzet worden onderscheiden zijn de volgende:

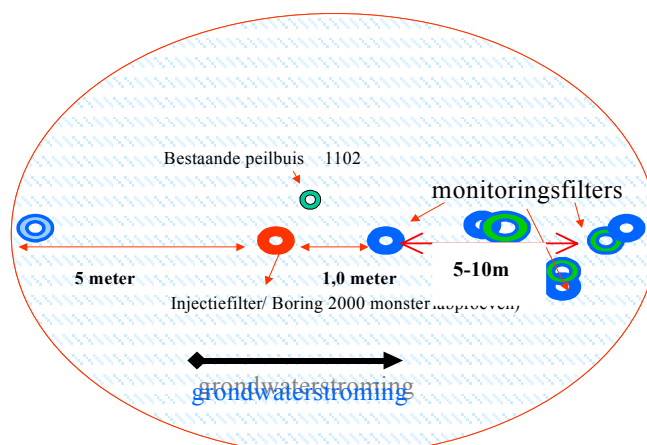
1. Pull(1): 4 m³ grondwater wordt uit een onttrekkingsfilter gepompt met een door ARCADIS ontwikkelde onttrekking/doseringinstallatie. Het opgepompte grondwater wordt in een conditioneringstank van 4 m³ opgevangen en onder stikstofatmosfeer gehouden. Aan dit water worden de hulpstoffen volgens de uit fase 1.2 vastgestelde receptuur toegevoegd, inclusief de voorgeschreven aanpassing van pH en Redox.
2. Push(2): het geconditioneerde grondwater wordt weer in de bodem geïnjecteerd.
3. Pull(3): de monitoringsfase; gedurende 7 maanden wordt op bepaalde tijdstippen een hoeveelheid water op verschillende monitoringsfilters onttrokken en verder geanalyseerd op de parameters die uit fase 1.2 worden vastgesteld.

2.2.2 Plaats van de pilot.



Figuur 1 Pilot-locatie ISMP ter plaatse van een verzinkerij.

De plaats van de P3-test, waar de injectie plaats vindt, is logischerwijs nabij de bestaande peilbuis (nr. 1102), die bij de bemonstering voor het labonderzoek is gebruikt (zie figuur 1).



De injectiebron (nr. 2000) is om kostentechnische redenen tijdens de boring en bemonstering voor het labonderzoek geplaatst.

2.2.3 Inrichting proefveld

Het proefveld bestaat uit een grid van totaal 8 filters: 1 injectiefilter+ 8 monitoringfilters. Het geïnjecteerde geconditioneerde grondwater zal naar verwachting aanvankelijk de vorm van een bol aannemen. Gezien de vrij hoge stroomsnelheid van het grondwater zal deze in de vorm van een sigaar/cilinder zich verder verspreiden. Tijdens de proef kan het front van deze 'sigaar' zich ca. 40 m van het injectiepunt verwijderd hebben. De verwachting is, dat de verspreiding van de bol veel minder snel gaat. Op basis van deze gegevens is de inrichting van het proefveld als volgt ontworpen:

- De filters worden aangebracht met pulsborings.
- De plaatsing van de filters is in figuur 2 weergegeven.

Figuur 2 Situering proefveld pilot(P3)-test ISMP VD.

- 1 peilbuis 5 m bovenstrooms.
- 1 peilbuis 1 m stroomafwaarts.
- 2x 3 monitoringsfilters op 5 m stroomafwaarts van het injectiefilter.

Specificatie injectiefilter:

- Diameter: rond 110 mm, filterstelling 12-13 m –mv (peilbuis 2000).

Specificatie monitoringfilters:

- Diameter rond 60 mm;
- filterstelling :
 - 12-15 m - mv (referentiepeilbuis);
 - 3x 12-13 m - mv ;
 - 3x.13-14 m –mv.

2.2.4 Monitoringschema en planning

- De monitoring van de pilotlocatie wordt door ARCADIS HA verzorgd.
 - Direct na aanleg van het systeem wordt de nulsituatie van het grondwater met een uitgebreid analysepakket vastgelegd (AHA) door middel van de nulmeting (zie schema) en wordt het substraat uitgebreid geanalyseerd qua samenstelling.
- NB. Het exacte meetprogramma wordt in fase 1.2 vastgesteld na afronding van het labonderzoek.

Voorlopig gaan we uit van het volgende opzet:

- Vanaf het moment dat er hulpstoffen geïnjecteerd wordt, wordt dagelijks (ma t/m vr) gemeten gedurende 2 weken op pH, EC, Redox en O₂ (AHA).
- Tevens worden er gedurende de eerste twee weken twee monitoringsronden uitgevoerd op 4 peilbuizen en worden de nader vast te stellen parameters geanalyseerd.
- Na de eerste twee weken van de proef, wordt het grondwater en het substraat tot het einde van de proef 4 maal uitgebreid gemonitord door AHA.

Bij iedere meetronde worden ook in iedere peilbuis en in de injectiebron de pH, EC, Redox en O₂ in het grondwater gemeten.

- Na afronding van de proef, wordt de eindsituatie in het grondwater bepaald. Deze monitoring is qua opzet vergelijkbaar met de nulmeting.
- Gedurende de proef wordt het vastleggen van het zink in de bodem gevolgd en wordt tevens beoordeeld met welke frequentie en hoeveelheid het substraat geïnjecteerd moet worden om een optimale vastlegging te verkrijgen.

2.3 Plaatsing peilbuis en bemonstering bodemmateriaal

Op 18-11-1999 is, in het bijzijn van AHA en WU, op de locatie van de verzinkerij door firma de Nooij-Bennekom een diepboring uitgevoerd. Voor de situering van de boring wordt verwezen naar bijlage 2.

De boring is doorgezet tot een diepte van 13 m-mv en afgewerkt met 2 filters (8-9 m-mv en 12-13 m-mv) ten behoeven van de pilotproef in fase 2. Tussen de filters is een kleiprop aangebracht om verticale lekstromen te voorkomen.

Van de boring is een boorbeschrijving gemaakt (bijlage 3). Zintuiglijk zijn er geen bijzonderheden waargenomen. De bodemopbouw bestaat voornamelijk uit matig fijn tot zeer grof geel zand. Op een diepte van 7,25 – 7,75 m-mv is een zwart bruine veenlaag aangetroffen.

De WU heeft voor de uitvoering van fase 1.2 op een diepte van 9,00 – 9,75 m-mv. grond bemonsterd (ca 15 kg).

2.4 Uitvoering extra meetronde

Na overleg (dd 7-4-2000) met de begeleidingscommissie, is op 3-5-2000 een extra meetronde uitgevoerd om van het grondwater de Redox, pH, EC en O₂ te bepalen. De resultaten hiervan worden gebruikt bij de literatuurstudie.

In bijlage 4 zijn de meetresultaten in tabelvorm opgenomen.

Opgemerkt wordt dat een aantal metingen in de kern van de verontreiniging zijn uitgevoerd en een aantal meer aan de randen van de locatie.

Hieruit blijken de volgende gemiddelde meetwaarden:

Redox: het grondwater tot een diepte van ca 17 m-mv heeft een hoge Redox die varieert van + 464 tot + 182 mV;

O₂: het grondwater tot een diepte van ca 17 m-mv bevat een zuurstofgehalte dat varieert van 0,2 tot 4 mg/l;

pH: het grondwater tot een diepte van ca 17 m-mv heeft een pH waarde die varieert van 3 tot ca 6;

EC: het grondwater tot een diepte van ca 17 m-mv heeft een EC waarde die varieert van 290 tot 2370 US/cm.

3 Conclusies en advies

Het *in-situ* aanpakken van grondwaterverontreinigingen is een aantrekkelijk alternatief omdat het de behandeling van vervuilde media *off-site* minimaliseert en het volume aan afvalstromen, vast of vloeibaar dat gestort moet worden reduceert.

Een veel belovende techniek is het injecteren van chemicaliën in de verontreinigde zone van het watervoerende pakket waarbij de contaminant (zware metalen) geïmmobiliseerd wordt middels precipitatie.

In-situ is er echter nog weinig tot geen ervaring met deze methode terwijl *ex-situ* al veel meer ervaring opgedaan is met het reinigen van afvalwater.

Van vier additie systemen (carbonaat, hydroxide, fosfaat en sulfide) is het sulfide systeem, mits de juiste condities aanwezig zijn, dan wel gecreëerd worden, de meest veel belovende. De vorming van metaalsulfiden is een in de natuur veel voorkomend proces.

Onder reducerende condities en in aanwezigheid van een geschikte koolstofbron wordt in grondwater aanwezig sulfaat door sulfaatreducerende bacteriën gereduceerd tot sulfide (S^{2-}). Dit sulfide vormt met (mogelijk) aanwezige metaalionen zeer stabiele neerslagen.

Middels modelberekeningen is aangetoond voor zink dat concentraties verlaagd kunnen worden tot ver beneden de interventiewaarde.

Zowel bodemchemische aspecten (redoxtoestand, pH, competitie, etc.) als microbiologische aspecten (bacteriesoort, voedingstoestand, etc) aspecten spelen een belangrijke rol bij het af niet slagen van de *in-situ* metaal precipitatie m.b.v. het sulfaat/sulfide systeem.

Mede daarom is het belangrijk om de verontreinigde locatie goed te karakteriseren.

Vervolgens moeten een aantal laboratorium experimenten uitwijzen of en hoe de bodemlocatie 'gemanipuleerd' kan worden zodat optimale condities ontstaan voor metaalsulfideprecipitatie.

Afhankelijk van deze laboratoriumresultaten kan dan uiteindelijk besloten worden of en hoe het beste '*in-situ*' metaal precipitatie (ISMP) kan worden uitgevoerd op de desbetreffende locatie.

Bijlage 1 Beheersing van mobiele zinkverontreiniging in de bodem ISMP (Lit. onderzoek WU)

***Literatuuronderzoek t.a.v. het SKB-project SV-064:
'Beheersing van mobiele zinkverontreinigingen in de bodem
met in-situ metaal precipitatie'***

ERWIN J.M. TEMMINGHOFF, GIJS JANSSEN

Wageningen universiteit, Dept omgevingswetenschappen, Sub-dept Bodemkwaliteit. Postbus 8005, 6700 EC Wageningen.

INLEIDING

Conventionele 'pump-and-treat' systemen zijn inefficiënt bij het verwijderen van verontreinigingen uit het grondwater vanwege het oppompen van relatief grote hoeveelheden grondwater met een relatief lage concentratie aan verontreinigingen. Veel technologieën die op dit moment ontwikkeld worden zijn er dan ook op gericht de effectiviteit van de 'pump-and-treat' systemen te vergroten.

Sommige van deze technologieën reduceren de uiteindelijke hoeveelheid van de verontreinigingen voor het 'pump-and-treat' systeem door de verontreinigingen die anders op de lange termijn naar het grondwater zouden spoelen, te verwijderen uit de bodem.

Andere innovatieve technieken zijn erop gericht de effectiviteit van het 'pump-and-treat' systeem te vergroten door de concentratie van de verontreiniging in het onttrokken grondwater te vergroten.

Een andere groep van nieuwe technieken behelst het inbrengen van vloeistoffen in het watervoerend pakket om de verontreiniging *in-situ* te behandelen, chemisch, dan wel biologisch.

Het *in-situ* aanpakken van grondwaterverontreinigingen is een aantrekkelijk alternatief omdat het de behandeling van vervuilde media *off-site* minimaliseert en het volume aan afvalstromen, vast of vloeibaar dat gestort moet worden reduceert (Deutsch, 1997).

IN-SITU METAAL PRECIPITATIE (ISMP)

Processen die in het algemeen beschouwd kunnen worden voor een *in-situ* toepassing zijn adsorptie, precipitatie, dehalogenatie, oxidatie/reductie, fixatie en fysische transformatie.

Zulke processen kunnen op twee manieren *in-situ* gestimuleerd worden d.m.v:

- ✓ opvangen van het grondwater in een permeabele reactieve barrière;
- ✓ door middel van het direct aan het grondwater toedienen van de hulpstoffen, via peilbuizen, via directe infiltratie vanuit de bovengrond of via mechanische opmenging van de bodem met de additieven (Delleur, 1998, Suthersan, 1997).

In-situ reactieve barrières behandelen de verontreinigingspluim wanneer deze de doorlaatbare reactieve zones van de barrières passeert.

Terwijl natuurlijke of kunstmatige hydrologische gradiënten het grondwater door de reactieve zone van de barrière leiden, verwijderen of degraderen materialen in deze reactieve zone de verontreinigingen waardoor schoon grondwater aan de andere kant van de barrière zijn weg verder vervolgt.

In de reactieve zone kan vervolgens een combinatie van fysische, hemische en biologische processen gebruikt worden om de verontreinigingen aan te pakken.

De mogelijke technologieën voor het behandelen van met zware metalen verontreinigd grondwater binnen het kader van de reactieve barrière zijn:

- ✓ manipuleren van de pH en de redoxtoestand van het grondwater zodat metalen precipiteren met precipitatie stoffen zoals gips, calciumapatiet hydroxyapatiet, natriumsulfide, etc. (Delleur, 1998, Suthersan, 1997);

- ✓ adsorberen van metalen aan sorberende stoffen, zoals ijzerhydroxiden, GAC's ('granulated activated carbons'), zeolieten en actieve kool;
- ✓ reduceren van (reduceerbare) metalen door middel van 'reducing agents', zoals organische compost, dithioniet en waterstofsulfide (Delleur, 1998);
- ✓ fyto-sorptie: adsorberen / immobiliseren van de zware metalen door middel van micro-organismen. De biomassa kan bijvoorbeeld gepakt worden op granulair materiaal dat bij verzadiging vervangen of schoongestript kan worden (Darnall en Hyde, 1989);
- ✓ ionenwisselingen: de reversibele uitwisseling van ionen tussen een vaste fase en de oplossing. Ionenwisselingen vinden plaats wanneer ionen in de oplossing een grotere voorkeur hebben voor de vaste fase dan de ionen die aanvankelijk gesorbeerd zitten aan die vaste fase (Suthersan, 1997).

In het geval van injectie van chemicaliën in de verontreinigde zone van het watervoerend pakket, moet de reactant niet alleen de contaminant degraderen of immobiliseren, maar ook zorgen voor een stabiel geochemisch milieu waarin de verontreiniging niet op een later tijdstip opnieuw mobiliseert (Deutsch, 1997).

De hulpchemicaliën worden meestal toegediend via een ontworpen netwerk van peilbuizen. De techniek kan alleen gebruikt worden wanneer de aard van de verontreiniging bekend is, evenals de concentraties en de verspreiding ervan. De toegediende hulpstof moet specifiek zijn voor bepaalde groepen verontreinigingen. Bijvoorbeeld: de toevoeging van alkalies of sulfiden kan zorgen voor de precipitatie van zware metalen als onoplosbare mineralen (Canter en Knox, 1985).

In de literatuur is zeer weinig informatie te vinden over de *in-situ* toediening van chemische additieven aan het grondwater voor de behandeling van zware metalen. *Ex-situ* is echter al veel meer ervaring opgedaan met het precipiteren van in afvalwater aanwezige zware metalen. Er zijn in principe vier basale typen van chemische additiesystemen die berusten op de lage oplosbaarheid van anorganische stoffen bij een bepaalde pH (Canter en Knox, 1985; Koopmans et al., 1998):

- (1) carbonaatsysteem
- (2) hydroxidesysteem
- (3) fosfaatsysteem
- (4) sulfidesysteem

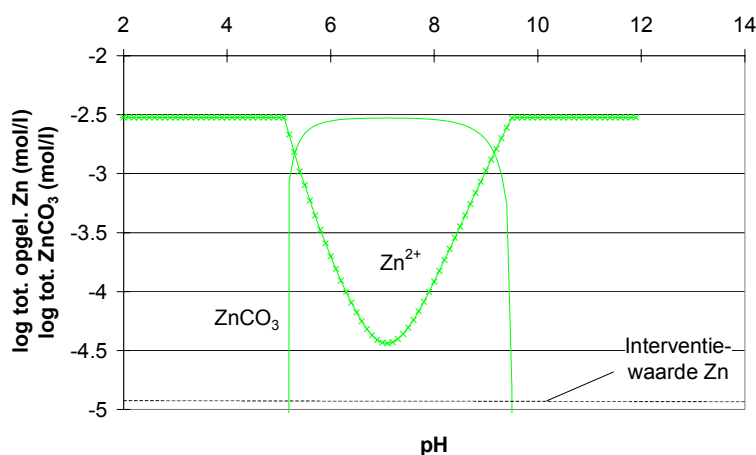
(1) Carbonaatsysteem

Carbonaatprecipitaten zijn zeer gevoelig voor pH-veranderingen en de stabiliteit van de precipitaten op langere termijn is voor wat zuurdere grondwateren dus onzeker.

Een moeilijkheid van het gebruik van het carbonaatsysteem bij het verwijderen van zware metalen uit afvalwater is dat het systeem moeilijk te beheersen is (Canter en Knox, 1985).

In figuur 1 wordt aangetoond dat carbonaatprecipitatie bovendien niet garant staat voor het bereiken van voldoende lage evenwichtsconcentraties voor het element zink. De initiële zinkconcentratie is $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, een concentratie die de norm voor grondwater ($1.22 \cdot 10^{-5}$ mol/l) bijna 250 maal overschrijdt. De figuur is berekend m.b.v. het chemische evenwichten computerprogramma ECOSAT voor variërende pH en een CO_3^{2-} concentratie van 0,1 mol/l. Zelfs bij deze (extrem) hoge CO_3^{2-} concentratie wordt de concentratie aan zink in de oplossing niet voldoende gereduceerd.

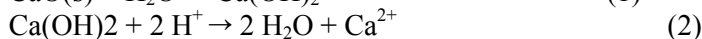
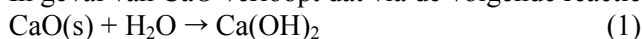
Figuur 1. Zinkcarbonaatprecipitatie bij variërende pH. $Zn_{\text{totaal}} = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $\text{CO}_3(\text{totaal}) = 0,1$ mol/l.



(2) Hydroxidesysteem

Het hydroxidesysteem is het meest gebruikte precipitatieprincipe in geval van de behandeling van verontreinigd afvalwater. Door middel van toevoeging van natriumhydroxide (NaOH), of kalk (CaO(s), 'liming') wordt een stijging van de pH bereikt.

In geval van CaO verloopt dat via de volgende reacties:



Zware metalen kunnen bij hogere pH vervolgens neerslaan als (hydr)oxiden. Volgens Koopmans et al. (1998) moet in afvalwater een pH van ongeveer 8.5 tot 9.5 bereikt worden om precipitatie van zink te bereiken.

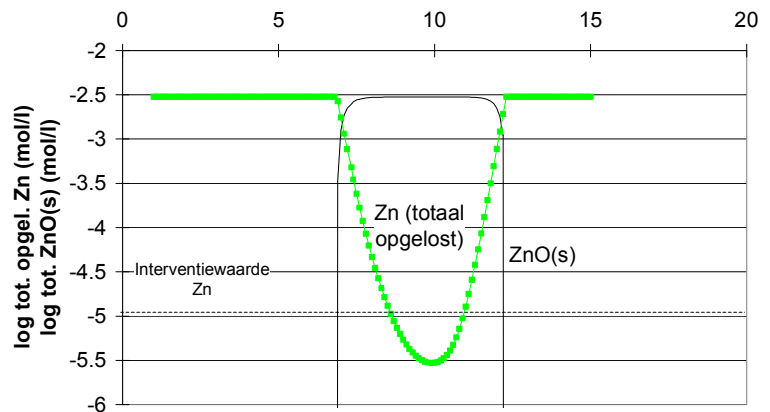
Het is haast onmogelijk om in het grondwater een permanente pH-waarde van 8.5 tot 9.5 te handhaven. Zelfs al zou dat lukken, dan nog levert hydroxylering van zware metalen volgens Koopmans et al. (1998) geen voldoende lage evenwichtsconcentraties op (dat wil zeggen niet lager dan de interventiewaarden). Dit blijkt uit Tabel 1, waarin de evenwichtsreacties van de oplossing van de hydroxiden staan weergegeven met de bijbehorende pK_{sp} -waarden en de concentraties aan zware metalen in evenwicht met de hydroxiden bij $\text{pH} = 8$.

Tabel 1 Evenwichtsreacties voor het oplossen van metaalhydroxiden met de bijbehorende oplosbaarheidsprodukten en de evenwichtsconcentraties aan zware metalen in water bij $\text{pH} = 8$. Tevens zijn de interventiewaarden voor de zware metalen in grondwater aangegeven (Koopmans et al., 1998).

reactie	pK _{sp}	concentratie (mg/l)	Interventiewaarde (mg/l)
$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	14,0	587	0,075
$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	19,0	0.003	0,075
$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	16,1	5.19	0,8
$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^-$	13,5	3555	0,006
$\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	15,0	207	0,075

De tabel laat zien dat bij pH 8 de concentraties Ni, Zn, Cd en Pb nog steeds significant hoger zijn dan de interventiewaarden. Koopmans et al. (1998) trekken hieruit de conclusie dat hydroxylering door middel van bekalking nooit een goed immobilisatiemechanisme kan zijn voor zware metalen.

In figuur 2 wordt bovenstaande nog geïllustreerd met een berekening uitgevoerd met ECOSAT. Uit deze figuur blijkt duidelijk dat vorming van zinkoxiden slechts rondom pH = 10 voldoende lage evenwichtsconcentraties Zn^{2+} tot gevolg heeft.



Figuur 2 Zinkoxideprecipitatie bij variërende pH. $\text{Zn}_{\text{totaal}} = \text{pH} \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

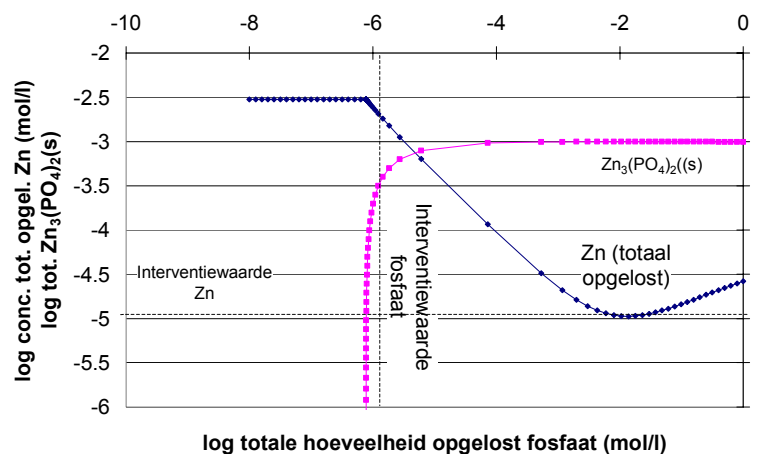
(3) Fosfaatsysteem

Door gebruik te maken van fosfaten kunnen slecht oplosbare fosfaatmineralen van zware metalen gevormd worden, waardoor de verontreinigingen geïmmobiliseerd worden en de biobeschikbaarheid ervan verlaagd. Toevoeging van fosfaten aan het grondwater ligt in Nederland vanwege de vermestingsproblematiek echter gevoelig. Voor zandige gronden geldt een referentiewaarde voor de totale hoeveelheid anorganisch fosfaat in het grondwater van 0,4 mg/l. deze maximale toegestane hoeveelheid is niet voldoende voor het bereiken van voldoende lage concentraties zware metalen in het grondwater, zoals blijkt uit Tabel 2.

Tabel 2. Evenwichtsreacties van het oplossen van fosfaatmineralen en de bijbehorende pK_{sp} en evenwichtconcentraties van zware metalen bij pH = 5 en H_2PO_4^- concentratie van 0,4 mg/l (Koopmans, 1998).

Reactie	pK _{rp}	concentratie metaal (mg/l)
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{c}) + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-8,8	42838
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{c}) + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-2,2	297
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{c}) + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-7,1	12356
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	-3,8	1012
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2(\text{c}) + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Cd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-1	203
$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{c}) + 7\text{H}^+ \leftrightarrow 5\text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	4,1	5,2
$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}(\text{c}) + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 5\text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{Cl}^-$	25,1	0,014
$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}(\text{c}) + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 5\text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{F}^-$	13	5,9

Deze tabel laat de evenwichtsreacties zien van het oplossen van fosfaatmineralen, de bijbehorende pK_{rp}-waarden (het evenwicht van een oplossingsreactie van een vaste fase wordt beschreven met behulp van het reactieproduct K_{rp}, waarvan de negatieve logaritme pK_{rp} is), en de evenwichtsconcentraties van de zware metalen. De concentraties van de zware metalen werden berekend voor een H₂PO₄⁻-concentratie van 0,4 mg/l (de referentiewaarde



voor totaal anorganisch fosfaat) en voor een pH van 5 (een voor grondwater normale waarde). Onder deze omstandigheden zijn de concentraties van Pb in evenwicht met Pb₅(PO₄)₃OH en Pb₅(PO₄)₃F en van Ni, Cu, Zn en Cd in evenwicht met de fosfaatmineralen van deze metalen zijn significant hoger dan de interventiewaarden. De vorming van deze mineralen heeft daarom geen potentie voor het behandelen van verontreinigd grondwater. Alleen de concentratie van Pb in evenwicht met Pb₅(PO₄)₃Cl is lager dan de referentiewaarde. In figuur 3, berekend met ECOSAT, zien we dat voor het bereiken van de interventiewaarde van zink veel hogere concentraties fosfaat nodig zijn dan toegestaan.

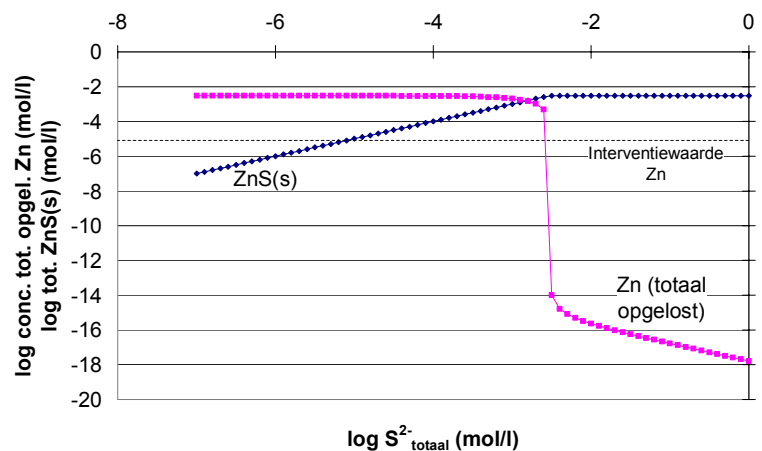
Figuur 3 Zinkfosfaatprecipitatie als functie van totale hoeveelheid opgelost fosfaat. $Zn_{\text{totaal}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $\text{pH} = 6$.

(4) Sulfidesysteem

Wanneer men de belangrijkste oplosbaarheidsproducten van deze systemen vergelijkt, is het sulfidesysteem, vanwege de lage oplosbaarheid van sulfidemineralen, in staat om de meeste zware metalen te verwijderen (met uitzondering van arseen) en is dan ook succesvol geweest in conventionele industriële afvalwaterreinigingsinstallaties (Suthersan, 1997).

Het grote bezwaar van het sulfidesysteem bij de *ex-situ* behandeling van vervuild water is het feit dat de gevormde sulfidemineralen bij contact met de atmosfeer worden geoxideerd, waardoor het sulfide wordt omgezet in sulfaat en de metalen weer gemobiliseerd worden. Oxidatie kan in het grondwater, vanwege de lage redoxtoestand die daar vaak heerst, voorkomen worden, waardoor dit probleem bij *in-situ* behandeling van verontreinigd grondwater niet hoeft te spelen.

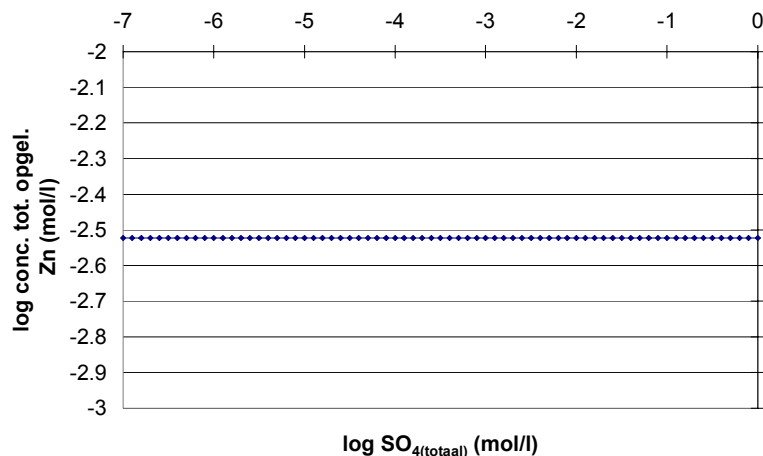
In figuur 4 wordt getoond dat door middel van sulfideprecipitatie inderdaad voldoende lage evenwichtsconcentraties van zink behaald kunnen worden.



Figuur 4 Zinksulfideprecipitatie onder sterk gereduceerde omstandigheden bij variërende S^{2-}_{totaal} . $Zn_{\text{totaal}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $pH = 6$.

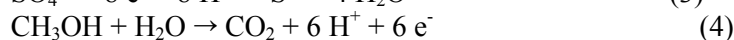
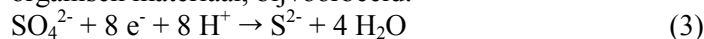
In figuur 5 is te zien dat zwavel toediening onder geoxideerde omstandigheden (wanneer zwavel aanwezig is in de vorm van sulfaat) geen precipitatie van zware metalen kan veroorzaken. De oplosbaarheid van $ZnSO_4$ is hiervoor te hoog.

Figuur 5 Zinksulfaatprecipitatie bij variërende $SO_{4(\text{totaal})}$ onder geoxideerde omstandigheden. $Zn_{\text{totaal}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $pH = 6$.

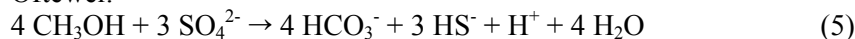


METAALSULFIDE PRECIPITATIE

Vorming van metaalsulfiden is een in de natuur veel voorkomend proces. Onder reducerende condities en in aanwezigheid van een geschikte koolstofbron wordt in grondwater aanwezig sulfaat door sulfaatreducerende bacteriën gereduceerd tot sulfide (S^{2-}). Dit sulfide vormt met (mogelijk) aanwezige metaalionen zeer stabiele neerslagen. Biologische sulfaatreductie bestaat uit twee halfreacties, namelijk de reductie van sulfaat tot sulfide en de oxidatie van organisch materiaal, bijvoorbeeld:



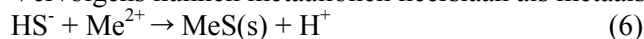
Oftewel:



Aangenomen hierbij is dat het sulfide bij gangbare pH-waarden voorkomt als HS^- .

De obligaate anaërobe sulfaatreducerende bacteriën gebruiken sulfaat als electronenacceptor bij de afbraak van organisch materiaal.

Vervolgens kunnen metaalionen neerslaan als metaalsulfiden volgens de volgende reactie:



Dit proces kan in principe aangewend worden voor het immobiliseren van metalen op locaties met verontreinigd grondwater. Daarbij kan op verschillende manieren gezorgd worden voor voldoende sulfide-ionen in het systeem d.m.v.:

- 1) directe injectie van S^{2-} in de vorm van natriumsulfide (Na_2S). Aangezien het sulfide-ion één van de meest gereduceerde ionen is, zal het echter onder licht oxiderende omstandigheden zeer snel worden omgezet in sulfaat (SO_4^{2-}) (Suthersan, 1997). Wanneer Na_2S gebruikt wordt als sulfidebron is dient het milieu waarin het precipitatieproces moet plaatsvinden daarom continu zeer anaëroob te blijven;
- 2) toevoeging van een makkelijk degradeerbaar organisch substraat (naast sulfaat) aan het grondwater, welke door sulfaatreducerende bacteriën wordt gebruikt als koolstofbron.

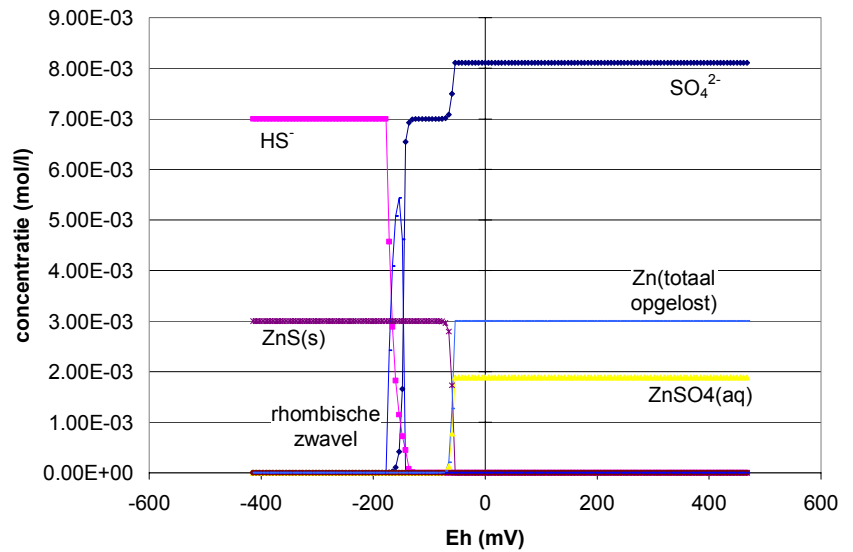
Bijkomend voordeel hiervan is dat bij de afbraak van dit substraat door de micro-organismen zuurstof verbruikt wordt waardoor een meer gereduceerd milieu gehandhaafd wordt en de stabiliteit van de gevormde metaalsulfiden gewaarborgd blijft. Voorwaarde is wel dat er voldoende zwavel in het grondwater aanwezig is. Is dit niet het geval, dan moet tevens een zwavelhoudende stof aan het grondwater worden toegevoegd.

Zowel bodemchemische als microbiologische aspecten spelen een belangrijke rol bij de *in-situ* metaal precipitatie m.b.v. het sulfaat/sulfide systeem. Beide aspecten worden dan ook uitvoerig besproken.

BODEMCHEMISCHE ASPECTEN BIJ ISMP M.B.V. S

Een belangrijk parameter is de redoxtoestand van de bodem. In figuur 6 wordt getoond hoe de speciatie van Zn en S verloopt bij variërende redoxpotentiaal. Bij een hogere redoxpotentiaal dan ongeveer -50 mV is alle zwavel aanwezig in de vorm van sulfaat.

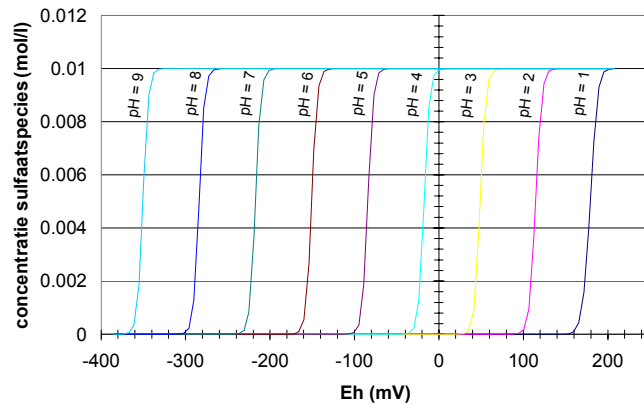
Sulfaat complexeert gedeeltelijk met een deel van het aanwezige zink tot $ZnSO_4(aq)$, wat overigens net als Zn^{2+} mobiel is en door organismen opgenomen kan worden, zodat $ZnSO_4(aq)$ -vorming niet gezien kan worden als immobilisatie en/of detoxificatie van zink. Wanneer de redoxpotentiaal daalt tot onder -50 mV, wordt een ten opzichte van het zink equivalente hoeveelheid sulfaat gereduceerd tot sulfide en op die manier alle zink neergeslagen als β -ZnS. De rest van het aanwezige sulfaat wordt pas gereduceerd bij een redoxtoestand van ongeveer -150 mV (onder vorming van respectievelijk rhombische zwavel en HS^-).



Figuur 6. Zn- en S-speciatie bij variërende redoxpotentiaal (Eh).

$S_{\text{totaal}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. $Zn_{\text{totaal}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. $pH = 6$.

Zoals is aangegeven in vergelijking (4) speelt ook de pH een belangrijke rol bij de omzetting van SO_4^{2-} in S^{2-} . Figuur 7 geeft dan ook aan dat voor iedere (hele) waarde van de pH tussen 1 en 9 de redoxpotentiaal moet dalen om de sulfaatspecies te reduceren tot sulfidespecies.



Figuur 7 Redoxovergang sulfaat-sulfide bij verschillende pH-waarden. $S_{\text{totaal}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. (Andere zwavelverbindingen dan sulfaat- en sulfidespecies zijn in dit pH-Eh-traject kwantitatief verwaarloosbaar).

Bij een stijging van de pH met één eenheid, moet de redoxpotentiaal ongeveer 65 mV lager zijn om reductie van sulfaat te bereiken. Voor pH 6 en lager (normale pH-waarden voor een bodem) een redoxtoestand van -200 mV voldoende laag is om (chemisch) sulfaatreductie te bewerkstelligen.

In Tabel 3 wordt een opsomming gegeven van een aantal belangrijke metaalsulfiden en de bijbehorende ($pe + pH$)-waarde waaronder de metaalsulfiden gevormd kunnen worden. De ($pe + pH$)-waarden zijn gegeven voor pH 7.

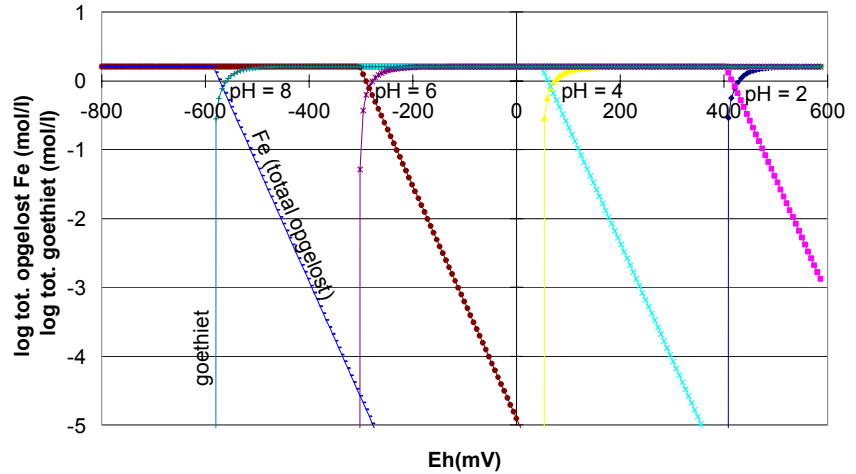
Tabel 3. $pe + pH$ -waarden waarbij verschillende metaalsulfiden precipiteren. $pH = 7$, $(SO_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3} M$, $pCO_2 = 0.0003 atm.$ (Lindsay, 1979).

$pe + pH$	metaalsulfide
4.73	Cu ₂ S CuS
4.73	CdS
4.66	PbS
4.28	\exists -ZnS

Uit Tabel 3 kan worden afgeleid dat zink (in de vorm van \exists -ZnS) en ijzer (in de vorm van pyriet, FeS₂) bij ongeveer hetzelfde redoxpotentiaal precipiteren als metaalsulfide. Lindsay (1979) maakt bij de bespreking van de metaalsulfiden de aantekening dat vanwege dit feit eerst alle ijzer in pyriet omgezet wordt voordat sulfide met zink kan precipiteren. Lindsay stelt namelijk dat concentratie Zn²⁺ niet significant omlaag gebracht kan worden door de vorming van \exists -ZnS omdat de Redox wordt gestabiliseerd door de omzetting van ijzeroxiden in FeS₂ (pyriet). Nadat de niet-stabiele ijzeroxiden zijn omgezet in pyriet kan de ($pe + pH$)-waarde verder zakken en kan \exists -ZnS -precipitatie de Zn²⁺-activiteit omlaag brengen.

Aangezien bodems normaal gesproken veel meer ijzer bevatten dan zink, zou er voor de vorming van zinksulfide dus zeer veel sulfaat nodig kunnen zijn. Verreweg het belangrijkste ijzermineraal in de Nederlandse bodems is goethiet (\forall -FeOOH). Goethiet is een Fe³⁺-mineraal welke in oplost bij een lage redoxpotentiaal, aangezien Fe³⁺ dan wordt gereduceerd tot Fe²⁺ welke veel beter oplosbaar is in water. Fe(II)-oxiden zijn veel beter oplosbaar dan Fe(III)-oxiden en ook minder stabiel dan ijzersulfiden. Het ijzer dat afkomstig is van opgelost goethiet is dus beschikbaar voor de vorming van ijzersulfiden. Het is belangrijk om te weten hoeveel Fe²⁺ in oplossing zal gaan tijdens het verlagen van de redoxtoestand in de bodem, omdat op die manier een schatting gemaakt kan worden van de hoeveelheid ijzersulfiden die gevormd zal gaan worden bij een bepaalde sulfideproductie, en dus hoe groot de buffer zal zijn voor nageleverde zware metalen. Het oplosgedrag van goethiet bij verschillende pH- en redoxwaarden wordt geïllustreerd in figuur 8.

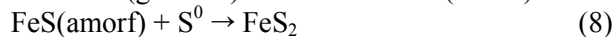
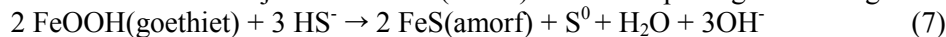
Figuur 8. Effect van Eh en pH op de oplosbaarheid van goethiet. $Fe_{\text{totaal}} = 1,61 \text{ mol/l}$ (voor een schatting van de hoeveelheid ijzer in de bodem is uitgegaan van 1% goethiet).



Uit deze figuur valt op te maken dat de pH van de bodem een zeer sterke invloed heeft op de redoxwaarde waaronder goethiet in oplossing gaat.

Bij een pH-waarde van 6 is alle goethiet opgelost wanneer de redoxpotentiaal lager is dan ongeveer -300mV . In een wat zuurdere bodem met $\text{pH} = 4$ is alle goethiet al bij een redoxstoestand van $+60\text{mV}$ in oplossing gegaan.

Stekete (1997) stelt echter dat pyrietvorming voorafgegaan wordt door de vorming van het veel minder stabiele ijzersulfide $\text{FeS}(\text{amorf})$. Dit verloopt volgens de volgende twee reacties:



Vanwege de lagere stabiliteit van $\text{FeS}(\text{amorf})$ in vergelijking met de sulfiden van zware metalen zal bij contact tussen zware metalen (bijvoorbeeld Zn^{2+}) en $\text{FeS}(\text{amorf})$ de volgende reactie optreden:



Op deze manier kunnen $\text{FeS}(\text{amorf})$ en ook andere ijzersulfiden zoals het kristallijne FeS (troiliet), $(\text{FeS}_{0,94})_n$ (mackinawiet) en Fe_3S_4 (greigiet) een belangrijke buffer vormen van eventueel teveel geproduceerd sulfide.

Nalevering van zware metalen uit niet met organisch substraat doorstroomde bodemgedeelten of vanuit de bovengrond kan hiermee opgevangen worden. Stekete (1997) stelt dan ook dat het nuttig is om doelbewust een overmaat aan sulfide te produceren en deze te bufferen in de vorm van ijzersulfiden.

De vorming van het kristallijne pyriet uit $\text{FeS}(\text{amorf})$ vindt langzaam plaats: in de praktijk blijkt het vaak een proces van jaren. Stekete (1997) ziet pyrietvorming dan ook niet als een probleem omdat eerst alle ijzeroxiden omgezet zouden moeten worden voordat zware metalen met het sulfide neer kunnen slaan (de zware metalen slaan zoals juist beschreven eerder neer dan pyriet), maar wel omdat uiteindelijke omzetting van $\text{FeS}(\text{amorf})$ in pyriet de bufferrol van $\text{FeS}(\text{amorf})$ teniet doet.

Éénmaal in het stabiele pyriet vastgelegd sulfide zal namelijk niet of nauwelijks meer met zware metalen kunnen precipiteren volgens een reactie zoals (9).

BODEM BIOLOGISCHE ASPECTEN BIJ ISMP M.B.V. S

Sulfaatreducerende bacteriën (SRB) onderscheiden zich van andere organismen doordat zij sulfaat niet alleen reduceren voor assimilatieve doeleinden (incorporatie van sulfide in aminozuren), maar ook voor dissimilatieve doeleinden.

Elke zwavelhoudende stof met een oxidatietoestand hoger dan die van sulfide kan gebruikt worden als electronenacceptor voor de oxidatie van organische koolstofbronnen.

De sulfaatreducerende bacteriën kunnen worden onderverdeeld in 12 verschillende genera: *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfobacter*, *Desulfomonas*, *Desulfobulbus*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfonema*, *Desulfobacterium*, *Desulfomicrobium*, *Thermodesulfobacterium* en *Archaeoglobus*.

De voedingseisen van de sulfaatreducerende bacteriën zijn relatief eenvoudig.

Ten eerste is een anorganische electronenacceptor vereist voor de meeste soorten.

Gewoonlijk voorziet sulfaat hierin, al kunnen sommige soorten ook andere sulfaathoudende stoffen zoals thiosulfaat, tetrathionaat, sulfiet en elementaire zwavel gebruiken.

In afwezigheid van zwavelhoudende stoffen kunnen sommige soorten ook substraten als pyruvaat, fumarate, malaat en lactaat fermenteren en *Desulfovibrio spp.* en *Desulfobulbus spp.* kunnen ook nitraat en nitriet reduceren.

De koolstofbron die gebruikt wordt voor de reductie van de electronenacceptor varieert van genus tot genus. Ze bestaan voornamelijk uit:

- vluchtige vetzuren zoals acetaat, propionaat en butyraat;
- vetzuren met drie en vier koolstofatomen zoals lactaat, pyruvaat en malaat;
- alcoholen zoals methanol, ethanol en propanol;
- suikers en vetzuren met langere ketens.

Het betreft hier steeds relatief eenvoudige verbindingen, maar omdat er in de natuur altijd sprake is van meerdere soorten bacteriën naast elkaar, is ook groei mogelijk in een omgeving waar alleen complexe substraten aanwezig zijn.

De sulfaatreducerders groeien dan op tussenproducten die door andere bacteriën worden afgescheiden.

Ook moleculair waterstof kan gebruikt worden als waterstofbron en electronendonor, waarbij sommige soorten een organische koolstofbron nodig hebben en sommige soorten ook CO₂ kunnen gebruiken als koolstofbron en dus chemo-autotroof zijn.

Hoewel de genoemde substraten ook door andere anaërobe bacteriën kunnen worden gebruikt, zijn de sulfaatreducerders vaak in het voordeel doordat zij (afhankelijk van het milieu) sneller groeien en een hogere opbrengst hebben (Steketee, 1997).

Kramer (1991) maakt onderscheid tussen:

- sulfaatreducerende bacteriën die niet in staat zijn het substraat verder te oxideren dan tot acetaat (de zogenaamde "niet-volledige substraat oxideerders"): hoewel enige incorporatie van acetaat wel kan plaatsvinden als gevolg van mixotrofe assimilatie⁽¹⁾ vindt verdere aan sulfaatreductie gekoppelde oxidatie van acetaat niet plaats bij de deze soorten SRB (Postgate, 1979). Tot deze groep behoren onder andere de lactaat-oxiderende soorten van de genera *Desulfotomaculum* en *Desulfovibrio*.
- sulfaatreducerende bacteriën die wel in staat zijn acetaat verder te oxideren tot kooldioxide (de zogenaamde "volledige substraatoxideerders"). Genera behorende tot deze groep zijn *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium*, *Desulfobacter* en *Desulfococcus* en bovendien ook enkele *Desulfotomaculum*soorten en de soort *Desulfovibrio baarsii* (Steketee, 1997; Kramer, 1991).

De meeste sulfaatreducerende bacteriën vereisen geen speciale organische groeifactoren, hoewel organische materialen zoals gist en mengsels van aminozuren de groei kunnen stimuleren. Deze effecten kunnen toegeschreven worden aan de Eh-verlagende werking van cysteïne en de chelaatvormende werking van aminozuren met Fe²⁺. Een relatief hoge concentratie ijzer is noodzakelijk voor de sulfaatreducerende bacteriën, met name voor *Desulfovibrio*. Ijzer is noodzakelijk voor de bouw van celbestanddelen zoals cytochromen, nodig voor het electronentransport. Wanneer sulfaat wordt gereduceerd, wordt ijzer omgezet in het zeer slecht oplosbare FeS waardoor het ijzer niet meer beschikbaar is voor de micro-organismen. Verschillende aminozuren en peptides kunnen met Fe²⁺ chelaten vormen, waardoor precipitatie van FeS wordt verminderd en er meer ijzer beschikbaar blijft (Postgate, 1979).

Ammonium dient meestal als de stikstofbron voor de groei van sulfaatreducerende bacteriën, hoewel de dissimilatieve reductie van nitraat en nitriet ook in stikstof kan voorzien (Gibson, 1990). Bovendien kunnen sommige soorten ook gasvormige stikstof (N₂) fixeren (Postgate, 1979). Okabe et al. (1992) geven een limiterende C:N ratio van 45:1 tot 120:1 (m/m) voor *Desulfovibrio desulfuricans*.

Een andere voor de groei van de sulfaatreducerders belangrijke nutriënt is fosfor. Okabe et al. (1992) noemen een limiterende C:P ratio van 400:1 tot 800:1 (m/m) voor de groei van *Desulfovibrio desulfuricans*. Verder kunnen gistextract, vitamines (o.a. B12), NaCl en MgCl₂ gebruikt worden om de groei te stimuleren. Vooral de specifieke acetaatoxiderende sulfaatreducerders zijn voor snelle groei afhankelijk van voldoende hoge concentraties magnesium- of natriumchloride in het milieu.

Sulfaatreducerende bacteriën, als groep, kunnen aangetroffen worden in allerlei milieus. Ze kunnen temperaturen overleven variërend van lager dan -5°C tot boven het kookpunt van water. Daarnaast kunnen ze groeien in vacuüm en onder zeer hoge druk (bijvoorbeeld op de oceanbodem) en ze tolereren pH-waarden van lager dan 5 tot ongeveer 9.5 en een brede range van osmotische waarden.

Sulfaatreducerende bacteriën als groep stellen slechts aan één milieufactor strenge eisen: het milieu dient voor de groei van de sulfaatreducerende bacteriën een lage redoxpotentiaal te bezitten: maximaal ongeveer -150 tot -200mV (pH 7), aangezien de belangrijkste metabolische oxidatiereacties die de sulfaatreducerende bacteriën uitvoeren een standaard redoxpotentiaal (Eh) bezitten die in dit gebied of lager valt (Postgate, 1979). Dit betekent niet dat in aërobe milieus geen sulfaatreducerende bacteriën aanwezig zijn. In vrijwel ieder willekeurig bodem- of watermonster kunnen SRB aangetroffen worden, maar alleen onder anaërobe condities zijn de bacteriën actief (Postgate, 1979).

Het temperatuur-optimum van sulfaatreducerende bacteriën ligt voor de meeste soorten tussen de 30°C en 40°C . De activiteit daalt sterk, namelijk met een factor twee tot vijf, wanneer de temperatuur daalt tot 10°C (een voor grondwater normale waarde).

Het pH-optimum van de meeste soorten sulfaatreducerende bacteriën ligt rond pH 7, waarbij de activiteit sterk verminderd wordt indien het milieu zuurder wordt dan pH 6 of basischer dan pH 9 (Kramer, 1991).

Wanneer inactieve sulfaatreducerende bacteriën door gunstiger wordende omstandigheden beginnen te groeien gaat dat vaak gepaard met chemische en fysische veranderingen in het medium. Hieronder volgt een opsomming van de belangrijkste van deze effecten:

- ✓ Sulfideproductie: sulfide is het eindproduct van de sulfaatreductie. Het sulfide-ion heeft een E° van ongeveer -250mV ($T=298\text{K}$, pH 7). De groei van de bacteriën gaat dan ook gepaard met een verlaging van de redoxpotentiaal (tot ongeveer deze waarde onder dezelfde condities). De activiteit van aërobe micro-organismen zal sterk afnemen of geheel stoppen. Bovendien is sulfide toxisch voor veel micro-organismen, evenals voor de meeste macro-organismen, waardoor de meeste hogere planten en dieren zullen sterven indien het sulfide niet in voldoende mate geprecipiteerd. Organisch materiaal wordt vooral gefermenteerd (gereduceerd) in plaats van geoxideerd.
- ✓ pH-verandering: het geproduceerde sulfide wordt omgevormd tot het vluchtige H_2S of tot HS^- , waardoor het medium basischer wordt. Bovendien wordt CO_2 , ook een eindproduct van de sulfaatreductie, omgezet in bicarbonaat wat ook een pH-stijging tot gevolg heeft. pH-stijging wordt tegengegaan wanneer gelijktijdig metabolische reacties plaatsvinden die zuren als eindproduct opleveren (zoals bepaalde fermentatiereacties) en wanneer het sulfide met metaalionen neerslaat.
- ✓ Verwijdering van H_2 , sulfaat en zware metalen: H_2 is een eindproduct van anaerobe fermentaties. Veel sulfaatreducerende bacteriën kunnen H_2 gebruiken bij de sulfaatreductie. Sulfaat wordt als vanzelfsprekend verwijderd doordat het wordt gereduceerd tot sulfide, wat, zoals reeds vermeld, kan neerslaan met zware metalen.

Tenslotte kan nog vermeld worden dat de activiteit van sulfaatreducerende bacteriën vaak opgemerkt kan worden door zwartkleuring van het medium, wat veroorzaakt wordt door vorming van ijzersulfide, FeS .

CONCLUSIES/ ADVIES:

Het *in-situ* aanpakken van grondwaterverontreinigingen is een aantrekkelijk alternatief omdat het de behandeling van vervuilde media *off-site* minimaliseert en het volume aan afvalstromen, vast of vloeibaar dat gestort moet worden reduceert. Een veel belovende techniek is het injecteren van chemicaliën in de verontreinigde zone van het watervoerende pakket waarbij de contaminant (zware metalen) geïmmobiliseerd wordt middels precipitatie. *In-situ* is er echter nog weinig tot geen ervaring met deze methode terwijl *ex-situ* al veel meer ervaring opgedaan is met het reinigen van afvalwater.

Van vier additie systemen (carbonaat, hydroxide, fosfaat en sulfide) is het sulfide systeem, mits de juiste condities aanwezig zijn, dan wel gecreëerd worden, de meest veel belovende. De vorming van metaalsulfiden is een in de natuur veel voorkomend proces. Onder reducerende condities en in aanwezigheid van een geschikte koolstofbron wordt in grondwater aanwezig sulfaat door sulfaatreducerende bacteriën gereduceerd tot sulfide (S^{2-}). Dit sulfide vormt met (mogelijk) aanwezige metaalionen zeer stabiele neerslagen. Middels modelberekeningen is aangetoond voor zink dat concentraties verlaagd kunnen worden tot ver beneden de interventiewaarde.

Zowel bodemchemische aspecten (redoxtoestand, pH, competitie, etc.) als microbiologische aspecten (bacteriesoort, voedingstoestand, etc) aspecten spelen een belangrijke rol bij het af niet slagen van de *in-situ* metaal precipitatie m.b.v. het sulfaat/sulfide systeem.

Mede daarom is het belangrijk om de verontreinigde locatie goed te karakteriseren. Vervolgens moeten een aantal laboratorium experimenten uitwijzen of en hoe de bodemlocatie 'gemanipuleerd' kan worden zodat optimale condities ontstaan voor metaalsulfideprecipitatie.

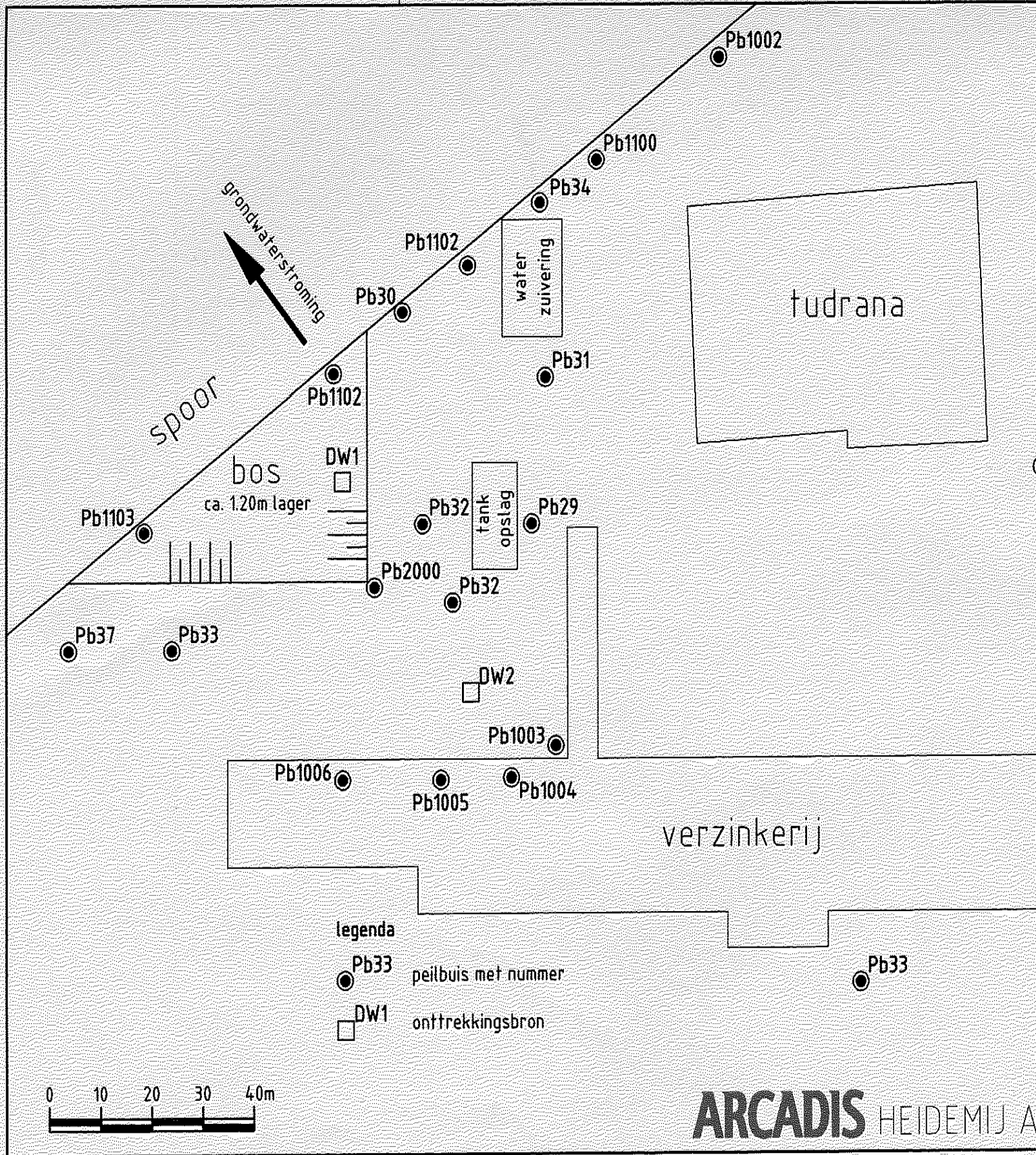
Afhankelijk van deze laboratoriumresultaten kan dan uiteindelijk besloten worden of en hoe het beste '*in-situ*' metaal precipitatie (ISMP) kan worden uitgevoerd op de desbetreffende locatie.

LITERATUUR

- Akagi, J.M. en Jackson, G. 1967. *Degradation of glucose by proliferating cells of Desulfotomaculum nigrificans*. Applied Microbiology, Vol. 15, Nr. 6, p. 1427-1432. American Society for Microbiology. Chicago.
- Alloway, B.J. (editor).1990. *Heavy metals in soils*. Blacky and Son Ltd. Glasgow / Londen.
- Christensen, B. et al. 1996. Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment. Water Research, vol. 30, Nr. 7, p. 1617-1624. Elsevier Science Ltd. New York.
- Czupyrna, G., Levy, R.D., MacLean, A.I., Gold, H. 1989. *In Situ Immobilization of Heavy-Metal-Contaminated Soils*. Pollution Technology Review No. 173. Noyes Data Corporation. Park Ridge, New Jersey.
- Darnall, D.W. en Hyde, L.D. 1989. *Removal of heavy metal ions from groundwaters using an algal biomass*. Proceedings of the 2nd National Conference november 27-29, 1989, Washington, D.C., p. 41-45. Hazardous Materials Control Research Institute. Silverspring (Verenigde Staten).
- Delleur, J.W. (editor).1997. *The handbook of groundwater engineering*. CRC Press LLC. Boca Raton (Verenigde Staten).
- Deutsch, W.J. 1997. *Groundwater chemistry: fundamentals and applications to contamination*. Lewis Publishers. New York.
- Dvorak, D.H. et al. 1992. *Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: results from pilot-scale reactors*. Biotechnology and Bioengineering, 40, p. 609-616. John Wiley and Sons. New York.
- Gibson, G.R. 1990. *Physiology and ecology of the sulphate-reducing bacteria*. Journal of Applied Microbiology, 69, p. 769-797.
- Grant, W.D. en Long, P.E. 1985. *Environmental Microbiology*. The handbook of environmental chemistry Vol 1/D, p. 125-237. Springer-Verlag. Heidelberg (Duitsland).
- Hammack, R.W. en Edenborn, H.M. 1992. *The removal of nickel from mine waters using bacterial sulfate reduction*. Applied Microbiology and Biotechnology, 37, p. 674-678. Springer-Verlag. Heidelberg (Duitsland).
- Houten, R.T. van,. 1996. *Biological sulphate reduction with synthesis gas*. Vakgroep Milieutechnologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.
- Huang, C. 1997. *Feasibility study of surfactant use for remediation of organic and metal contaminated soils*. Journal of soil contamination, 6(5), p. 537-556. AEHS.
- Janssen, R.P.T. 1995. *Speciation of heavy metal ions as influenced by interactions with montmorillonite, Al hydroxide polymers and citrate*. Landbouwniversiteit Wageningen. Wageningen.
- Klemps, R. et al. 1985. *Growth with hydrogen, and further physiological characteristics of Desulfotomaculum species*. Archives of Microbiology, 143, p. 203-208. Springer-Verlag. Heidelberg (Duitsland).
- Koopmans, G.F., Chardon, W.J., Bril, J., Ruiter, P.C. de, Dolfing, J. 1998. *Applicability of Immobilizing Agents for the Remediation of Heavy Metal Polluted Soils in The Netherlands*. Rapporten programma geïntegreerd bodemonderzoek, volume 17. Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek. Wageningen.
- Kramer, J.F. 1991. *Sulfaatreductie met waterstof en ethanol als electronendonoren, in een gaslift- en fluïde bed reactor*. Vakgroep Milieutechnologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.

- Levett, P.N. 1990. *Anaerobic bacteria: a functional biology*. Open University Press. Philadelphia.
- Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley. New York.
- Meijer, S.C.F. 1996. *Zuurstofregeling van de biologische sulfide-oxydatie op basis van de redox-potentiaal*. Vakgroep Milieutechnologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.
- National Research Council. 1994. *Alternatives for groundwater cleanup*. National Academy Press. Washington, D.C.
- Neretnieks, I. en Ågren, T. (editors). 1993. *Workshop on contaminated soils – risks and remedies*. Proceedings. Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology. Stockholm.
- Okabe, S. et al. 1992. *Factors affecting microbial sulfate reduction by Desulfovibrio desulfuricans in continuous culture: limiting nutrients and sulfide concentration*. Biotechnology and Bioengineering, 40, p. 725-734. John Wiley & Sons. New York.
- Ollivier, B. et al. 1988. *Characterization of Desulfovibrio fructosovorans sp. nov.* Archives of Microbiology, 149, p. 447-450. Springer-Verlag. Heidelberg (Duitsland).
- Oude Elferink, S.J.W.H. 1998. *Sulfate-reducing bacteria in anaerobic bioreactors*. Vakgroep Microbiologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.
- Postgate, J.R. 1979. *The sulphate-reducing bacteria*. Cambridge University Press. Cambridge.
- Postgate, J.R. en Kelly, D.P. (editors). 1982. *The sulphur bacteria*. Proceedings of the Royal Society meeting. The Royal Society. Londen.
- Projectplan Beheersing van zinkverontreinigingen in de bodem met in-situ metaalprecipitatie*. 1999. ARCADIS Heidemij Realisatie. Waalwijk.
- Suthersan, S.S. 1997. *Remediation engineering: design concepts*. Lewis Publishers. New York.
- Steketee, J.J. 1998. *Haalbaarheidsonderzoek in-situ immobilisatie van zware metalen in grondwater industrieterrein Budel Dorplein door microbiologische sulfide productie*. Programma Milieutechnologie. Tauw. Deventer.
- Tichy, R. 1996. *Strategy for leaching of zinc from artificially contaminated soil*. Environmental Technology, 7, p. 1181-1192. Publications Division Selper Ltd.
- Webb, J.S. et al. 1998. *Metal removal by sulphate-reducing bacteria from natural and constructed wetlands*. Journal of Applied Microbiology, 84, p. 240-248. The Society for Applied Microbiology.
- Weijters, P.A.H. 1997. *De mogelijkheden van biologische in-situ bodemsanering van kerosine onder aerobe condities*. Vakgroep Bodemkunde en Plantenvoeding, Wageningen Universiteit. Wageningen.
- Widdel, F en Hansen, T.A. 1998. *The dissimilatory sulfate- and sulfur reducing bacteria*. The Prokaryotes, deel 2, p. 583-613.

Bijlage 2 Situering boring/ peilbuis op de locatie



situatietekening met situering peilbuizen
 verzinkering Dieren b.v. (Inroloctnummer: 110304.000038)

ARCADIS HEIDEMIJ A

projectbureau

Bijlage 3 Boorbeschrijving met legenda

BOORSTAAT

Boring nr.	2000	Kaartblad	
Project nr.		X-coord.	
Opdracht nr.		Y-coord.	
Plaats		Opdrachtgever	Arcadis Heidemij Advies
Straat		Kontaktpersoon	Dhr. Heisman.
Order nr.	G 990171	Offertemr.	G 99-102
Boormethode	Pulsen	Boorbuisdiameter	150mm; 1,75m lang
Diepte	13,00 m-m.v.	NAP-Hoogte	
Doel boring	Milieu	Waterstand	7,00 m.m.v.
Datum aanvang	18-11-1999	Datum gereed	19-11-1999



De Nooij
GRONDBORINGEN

De Nooij Grondboringen bv
Hackfortsgoed 29
Postbus 80
6720 AB Bennekom

Tel. (0318) 49 32 10
Fax (0318) 41 76 96

OMSCHRIJVING GRONDSOORTEN:

van	tot	m.m.v.	zand, geel, matig grof / zeer grof, grind	m50-getal
van	0.00	tot 7.25	zand, geel, matig grof / zeer grof, grind	210/420
van	7.25	tot 7.75	veen, bruin/zwart	
van	7.75	tot 12.00	zand, geel, zeer fijn / matig fijn	105/210
van	12.00	tot 13.00	zand, geel, matig fijn / matig grof	150/300

GEURWAARNEMING:

van 0.00 tot 0.00 m.m.v.

CASING: geen.

FILTERSTELLING:

- van 13.00 tot 12.00m.m.v. PVC-sleuvenfilter Ø 101.6x110mm, perf. 0.75mm, met PVC-bodem. Gepeild: 13.13 m.
- van 9.00 tot 8.00m.m.v. PVC-sleuvenfilter Ø 25x30mm, perf. 0.3mm, met PVC-bodem. Gepeild: 9.05 m.

STIJGBUIS:

12.00 tot 0.00 m.m.v. PVC-stijgbuis. Ø 101.6x110mm.
8.00 tot 0.00 m.m.v. PVC-stijgbuis. Ø 25x30mm, met schroefdraadverbinding.

GRINDOMSTORTING:

van	13.00	tot	11.50	m.m.v.	diam. 1,0 - 1,6mm.
van	9.00	tot	7.50	m.m.v.	diam. 1,0 - 1,6mm.

KLEI / BENTONIET OMSTORTING:

van	11.50	tot	10.50	m.m.v.	bentoniet Mikolit 300
van	7.50	tot	6.50	m.m.v.	bentoniet Mikolit 300
van	2.00	tot	1.00	m.m.v.	bentoniet Mikolit 300

AANVULZAND:

van	10.50	tot	9.00	m.m.v.	diam. 1,0 - 1,6mm.
van	6.50	tot	2.00	m.m.v.	diam. 1,0 - 1,6mm.

AFPOMPGEGEVENS:

	Afgepompt	EGV
Filter 1	0 liter	250 µs/cm
	500 liter	720 µs/cm
Filter 2	0 liter	550 µs/cm
	150 liter	950 µs/cm
Verbruikt werkwater:	400 liter	200 µs/cm

- Opmerkingen: * De boring is afgewerkt met een straatpot, 230X330mm.
* Filter 2 is omtrokken met een gewassen filterkous.



Rabobank 30.70.53.997
K.v.K. Arnhem 09095925

De Nooij Grondboringen bv is onderdeel van de De Nooij Groep



Bijlage 4 Meetresultaten extra meetronde (Redox, pH, Ec en O2)

ARCADIS Heidemij Advies BV									
Projectbureau Milieu									
Projectleider: O. Heijnsman									
Project: 1103.04.000038									
Peilbuis	Filterdiepte (m-mv)	Grondwaterstand (m-mv)	Monsterdatum	Zink (µg/l)	Redox (mV)	O ₂ (mg/l)	pH	EC (µS/cm)	Temperatuur (°C)
400	9,0 - 10,0	5,70	mei 1999	60	291+	4,34	5,00	290	11,7
	9,0 - 10,0		augustus 1999	65					
	9,0 - 10,0		mei 2000						
1003	8,0 - 9,0	6,01	mei 1999	130000	412+	1,13 - 2,83	3,62	2370	16,3
	8,0 - 9,0		augustus 1999	48000					
	8,0 - 9,0		mei 2000						
1005	8,2 - 9,2	6,27	mei 1999	70000	416+	2,96 - 7,46	3,64	422	15,5
	8,2 - 9,2		augustus 1999	95000					
	8,2 - 9,2		mei 2000						
32	11,0 - 12,0	5,85	mei 1999	60000	314+	0,95 - 1,64	4,85	978	13,3
	11,0 - 12,0		augustus 1999	75000					
	11,0 - 12,0		mei 2000						
1103	8,0 - 9,0	5,97	februari 1999	120	234+	0,61 - 1,48	5,42	254	11,7
	8,0 - 9,0		mei 1999	120					
	8,0 - 9,0		augustus 1999	180					
	8,0 - 9,0		mei 2000						
	11,0 - 12,0	5,93	februari 1999	2700	377+	0,33 - 0,64	4,48	432	12,5
	11,0 - 12,0		mei 1999	2700					
	11,0 - 12,0		augustus 1999	3900					
	11,0 - 12,0		mei 2000						
	16,0 - 17,0		februari 1999	390					
	16,0 - 17,0		mei 1999	150					
16,0 - 17,0	augustus 1999	75							
16,0 - 17,0	mei 2000								
1102	8,0 - 9,0	4,85	februari 1999	180000	299+	0,32 - 0,68	3,68	1302	12,3
	8,0 - 9,0		mei 1999	23000					
	8,0 - 9,0		augustus 1999	27000					
	8,0 - 9,0		mei 2000						
	11,8 - 12,8	5,08	februari 1999	90000	317+	0,24 - 0,38	3,96	457	12,4
	11,8 - 12,8		mei 1999	32000					
	11,8 - 12,8		augustus 1999	55000					
	11,8 - 12,8		mei 2000						
	16,0 - 17,0		februari 1999	13000					
	16,0 - 17,0		mei 1999	9500					
16,0 - 17,0	augustus 1999	12000							
16,0 - 17,0	mei 2000								
	5,05				447+	0,80 - 1,15	3,92	1091	12,7

juni 2000

ARCADIS Heidemij Advies BV

Projectbureau Milieu

Projectleider: O. Heijnsman

Project: 1103.04.000038

Peilbuis	Filterdiepte (m-mv)	Grondwaterstand (m-mv)	Monsterdatum	Zink (µg/l)	Redox (mV)	O ₂ (mg/l)	pH	EC (µS/cm)	Temperatuur (°C)
1108	8,0 - 9,0		augustus 1999	500					
	12,0 - 13,0		augustus 1999	65					
	16,0 - 17,0		augustus 1999	65					
1105	4,0 - 5,0		februari 1999	75					
	4,0 - 5,0		mei 1999	120					
	4,0 - 5,0		augustus 1999	7000					
	5,8 - 6,8		februari 1999	65000					
	5,8 - 6,8		mei 1999	35000					
	5,8 - 6,8		augustus 1999	65000					
	11,0 - 12,0		februari 1999	130000					
	11,0 - 12,0		mei 1999	140000					
	11,0 - 12,0		augustus 1999	160000					
1106	8,0 - 9,0		augustus 1999	1200					
	12,0 - 13,0		augustus 1999	7000					
	16,0 - 17,0		augustus 1999	1100					

Bijlage 5 Toetsing resultaten onderzoek fase 1.1 aan het basisprojectplan

FASE 1: Ontwikkeling vuistregels ISMP op laboratoriumschaal en opzet pilotproef

Fase 1.1: Theoretische beschouwing en opstellen vuistregel ISMP

<i>Activiteit en verantwoordelijke</i>	<i>Werkzaamheden</i>	<i>Output</i>
Vorbereiding AHR	Maken projectplan, bespreken, overleg	<i>Basisprojectplan van 12-1-2000, kenmerk 209/212/EtB/tdq</i>
Algemene procesbeschrijving LUW	Het schrijven van een wetenschappelijke notitie over de werking van de processen die leiden tot ISMP voor met name zink. Beschouwing van de mogelijke hulpstoffen, waarmee ISMP kan worden bewerkstelligd/gestimuleerd. In de notitie wordt sterk gefocust op toevoeging van zwavelhoudende chemicaliën.	In bijlage 1 van voorliggende rapportage is de wetenschappelijke studie gerapporteerd, met daarin de werking van ISMP. Hulpstoffen voor ISMP: carbonaat, hydroxide, fosfaat, sulfide. Sulfide is het meest belovend. <i>Tabel met parameters met een beknopte onderbouwing.</i>
Overzicht parameters LUW	Opstellen van een overzicht van relevante parameters die in-situ het proces van ISMP (kunnen) beïnvloeden.	<i>Tabel met bandbreedtes met beknopte onderbouwing.</i>
Bandbreedtes LUW	Aangeven van bandbreedtes voor de waarden van relevante chemische parameters (voor welke dit goed mogelijk is) waarbinnen ISMP kan optreden die aanmerkelijk is voor de locatie Dieren. De noodzakelijke gegevens van de locatie in Dieren worden verstrekt door ARCADIS.	<i>Lijst met karakteriseringsparameters voor locatie Verzinkerij Dieren met een beknopte onderbouwing.</i>
Karakteriseringsparameters LUW	Vaststellen van een lijst met parameters waarop de locatie van Verzinkerij Dieren moet worden gekarakteriseerd. De karakterisering wordt door ARCADIS uitgevoerd in overleg met LUW.	<i>Twee recepturen voor laboratoriumexperimenten met een beknopte onderbouwing.</i>
Recepturen LUW	Mede op basis van de karakterisering van de locatie worden twee ISMP-recepturen voor laboratoriumexperimenten vastgesteld, waarvan goede resultaten te verwachten zijn.	<i>Onderbouwde beschrijving van de uitvoering van de laboratoriumexperimenten, inclusief monsternamen.</i>
Beschrijving laboratoriumexperimenten LUW	Beschrijving van de wijze waarop de laboratoriumexperimenten zullen worden uitgevoerd, inclusief richtlijnen voor de monsternamen van grond en grondwater (hoeveelheid, monsternamenmethode, conserveringsvoorschriften). Alle verder in het onderzoek benodigde monsters worden in een keer genomen.	<i>Namen ???</i>
Toetsing WU-onderzoek Externe begeleidingscommissie	De labproeven die door de WU zullen worden uitgevoerd worden door een aantal externe begeleidingscommissie getoetst. Deze deskundigen worden door SKB benoemd.	<i>Overzicht van meest kritische parameters voor de lange termijn, beknopt onderbouwd.</i>
Kritische parameters LUW	Aangeven welke parameters voor de locatie Dieren op de langere termijn het meest kritisch kunnen zijn voor de irreversibiliteit van ISMP.	<i>In paragraaf 3.2 staat de opzet van de pilotproef beschreven, bestaande uit een injectiebron en een aantal monitoringsfilters en monitoringsplan</i>
Opzet pilotproef AHR	Ontwerp van de pilotproef, inclusief het infiltratie/injectiesysteem, meetfilters en monitoringsplan.	<i>In paragraaf 3.3 staat beschreven waar, hoeveel en op welke wijze het materiaal bemonsterd is.</i>
Monsternamen AHA	Het bemonsteren van de locatie om voldoende proefmateriaal te verzamelen. De specificaties voor de hoeveelheden, de plaats en de monsternamenmethode komen van LUW. AHR is aanwezig bij de monsternamen.	
Vuistregel WU	Algemeen bruikbare vuistregel of receptuur opstellen op basis van de in de eerste fase geproduceerde resultaten.	
Overleg Consortium/SKB	Consortiumvergadering, coördinatie, vaststellen output, fase 1.	<i>Vergadering op 7-4-2000 te wageningen. Verslag met kenmerk 209/760/EtB/avd</i>

Beheersing van een mobiele zinkverontreiniging in de bodem met in-situ metaal precipitatie

Fase 1.2 Laboratoriumstudie

SKB-project SV-064

Gijs Janssen en Erwin Temminghoff
Wageningen Universiteit



WAGENINGEN UNIVERSITY
ENVIRONMENTAL SCIENCES

VOORWOORD

Dit rapport beschrijft het laboratoriumonderzoek, uitgevoerd in het kader van het SKB-project SV-064 "Beheersing van mobiele zinkverontreinigingen in de bodem met in situ metaalprecipitatie".

Dank gaat uit naar de consortiumpartners van AVR Milieutechniek (Ir. M. Pruijn en Dr. E. Ten Brummeler), ARCADIS Heidemij Advies (Ing. O. Heijnsman en Ir. M. Anema) en van de lokatie (H. Stins, M. Stentler en P.H.A. Schnitger voor hun inbreng bij het laboratorium onderzoek. SKB (Ir. P. Mullekom) en de begeleidingscommissie (Dr. J.C. Gottschal (RUG), Ir. E. Mulder (TNO-MEP) en Mr. drs. E. Alders (FME)) worden bedankt voor de belangrijke bijdrage aan de discussies over de resultaten van het laboratorium onderzoek.

Drs. P.C. Tromp (TNO-MEP) wordt bedankt voor het uitvoeren van de SEM-EDAX analyses. Verder willen wij graag diverse mensen bij de sectie Bodemkwaliteit van de Wageningen Universiteit bedanken die behulpzaam zijn geweest bij het onderzoek: Rein van Eck, Gerdine Gaikhorst, Arie v/d Berg, Monique Driessen (analyses) en Simon Maasland (technische ondersteuning).

Gijs Janssen & Erwin Temminghoff
Wageningen Universiteit
januari 2001

© No part of this publication may be reproduced. Stored in any retrieval system, or transmitted in any form by means, electronical, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the permission of the authors.

SAMENVATTING

In 1992 heeft er zich bij de lokatie eigenaar een calamiteit met zuren voorgedaan. Grote hoeveelheden zuur zijn daarbij in de reeds sterk met zink (enkele honderden milligrammen per kilogram grond) verontreinigde bodem van het fabrieksterrein terechtgekomen. Het aanwezige zink is daardoor zeer mobiel geworden en spoelt, wanneer er geen maatregelen genomen worden, via het grondwater uit naar de rivier de IJssel. AVR Milieutechniek BV heeft samen met Arcadis Heidemij Advies (AHA), Wageningen Universiteit (sectie Bodemkwaliteit) en een lokatie eigenaar een consortium opgericht dat tot taak heeft een geschikte oplossing te zoeken voor de bovengeschetste situatie. Hiervoor is een projectvoorstel ingediend bij SKB hetgeen uiteindelijk geresulteerd heeft in het goedgekeurde basisprojectplan 'Beheersing van zinkverontreinigingen in de bodem met in-situ metaalprecipitatie' (rapport 209/070/EtB/idq). In dit projectplan wordt een duidelijke voorkeur aan de dag gelegd te trachten de verontreiniging aan te pakken middels in situ metaalprecipitatie (ISMP) met melasse als koolstofbron. Door middel van biologische reductie van sulfaat in de bodem wordt sulfide geproduceerd dat met de zinkionen kan neerslaan onder vorming van het slecht oplosbare zinksulfide (ZnS). Aangezien grondwater op grotere diepte vaak permanent zuurstofloos is, is de vorming van metaalsulfiden potentieel een aantrekkelijke optie. Sulfiden van zware metalen zijn namelijk zeer slecht oplosbaar, zodat het bereiken van achtergrondwaarden mogelijk is. Als mogelijke koolstof- en sulfaatbron voor de biologische sulfaatreductie wordt in het projectvoorstel melasse genoemd (een restproduct van de suikerbietenindustrie). De theoretische onderbouwing van het precipitatieproces en van de praktische toepassing ervan is echter nog beperkt. Door middel van dit laboratorium onderzoek moest duidelijk worden of de voorgestelde ISMP-methode toegepast kan gaan worden. Aan het einde van dit laboratorium onderzoek is daarom een "go / no go" moment ingebouwd.

Om ZnS-precipitatie te bereiken is de activiteit van sulfaatreducerende bacteriën noodzakelijk, omdat de chemische reductie van sulfaat te langzaam verloopt. Sulfaatreducerende bacteriën onderscheiden zich van andere organismen doordat zij sulfaat niet alleen reduceren voor assimilatieve, maar ook voor dissimilatieve doeleinden. Naast een electronenacceptor (i.c. sulfaat) is een electronendonor nodig, welke melasse kan zijn. Verder zijn een relatief hoge concentratie ijzer en de aanwezigheid van nutriënten noodzakelijk. Tenslotte kunnen sulfaatreducerders alleen groeien in een zwaar gereduceerd systeem ($E_h < -150$ tot -200 mV, pH=7). Bij het gebruik van de redoxpotentiaal als kwantitatieve voorwaarde is echter enige voorzichtheid geboden. In natuurlijke systemen kunnen gemeten redoxwaarden door het ontbreken van chemisch evenwicht namelijk aanzienlijk afwijken van berekende redoxwaarden.

De bodem alwaar het infiltratiepunt gepland is niet verontreinigd met zink terwijl het grondwater daarentegen zeer sterk met zink verontreinigd is. De concentratie zink in het grondwater was circa 30.000 $\mu\text{g/l}$, hetgeen betekent dat de interventiewaarde ongeveer 35x overschreden wordt. De ernst van het probleem is hiermee duidelijk geschetst. Verder is de pH van het grondwater zuur (pH 3,9) en aëroob (zuurstofrijk). Onder deze omstandigheden is zwavel aanwezig in de vorm van sulfaat en treedt er geen zinksulfide precipitatie op.

Voor het uittesten van de ISMP-methode op laboratoriumschaal zijn schudexperimenten en kolomexperimenten uitgevoerd. In de schudexperimenten werd het effect van sulfaatadditie, sulfideadditie, NPK-additie en aanloging van het medium onderzocht en werd gevarieerd in de hoeveelheid toegediende melasse. Bovendien werden ook de substraten ethanol en lactaat meegenomen. Alle proeven zijn in duplo uitgevoerd. Na ruim 100 dagen werd per proef aan beide duplo's een speciale

voedingsoplossing toegediend en werd één van de duplo's geënt met slib met sulfaatreducerende bacteriën. Melassetoediening alleen (dus ook zonder enting of voedingsoplossing) kon geen biologische sulfaatreductie bewerkstelligen. Extra sulfaatadditie en NPK-additie sorteerden gedurende het gehele experiment in geen duidelijke effecten. Na₂S-additie initieerde geen biologische sulfaatreductie en ook aanloging van het medium kon met melasse als substraat de biologische sulfaatreductie niet stimuleren. Met ethanol of lactaat als substraat was dit wel het geval.

Zonder toediening van de voedingsoplossing of het sulfaatreducerend slib trad biologische sulfaatreductie slechts zeer sporadisch op. Toediening van de voedingsoplossing was in veel gevallen voldoende om de sulfaatreductie alsnog te bewerkstelligen. De enting stimuleerde de reductie soms, niet altijd.

Vooraf de melasse-addities van 1 en 5 g/L in combinatie met de voedingsoplossing waren succesvol in het initiëren van biologische sulfaatreductie. Melasse was als substraat minder geschikt dan ethanol. Melasse leek niet minder geschikt dan lactaat, tenzij het medium aangelooft werd. Dan waren de prestaties van lactaat duidelijk beter.

De kolomproef bestond uit drie kolommen die geïnfiltreerd werden met grondwater afkomstig van de locatie. Aan één kolom (de blanco) werd het substraat glucose toegediend en aan de andere twee melasse. Aan één van deze twee laatstgenoemde kolommen werd bovendien een extra sulfaatadditie gegeven. Met deze opzet werd in geen van de kolommen biologische sulfaatreductie bewerkstelligd.

Vervolgens werd één van de kolommen met melasse als substraat geënt met sulfaatreducerend slib en werd een voedingsoplossing toegediend. Aan de andere kolom met melasse als substraat werd sulfide toegediend. In beide kolommen trad nu zinksulfideprecipitatie op en werd een reductie van de zinkconcentratie bereikt van meer dan 99,9%. In de geënte kolom werd de sulfideprecipitatie veroorzaakt door biologische sulfaatreductie, in de andere kolom was het proces puur chemisch van aard. De zinkconcentratie in het effluent lag zelfs beneden de streefwaarde voor zink in grondwater (60 µg/L).

Tenslotte werden alle kolommen geïnfiltreerd met grondwater zonder substraat om de (ir)reversibiliteit te onderzoeken. In de blanco kolom steeg daardoor de redoxpotential, in de andere twee kolommen niet. De geënte kolom vertoonde continuering van de biologische sulfaatreductie tot en met het einde van het experiment. De andere kolom werd gekenmerkt door de omzetting van ijzersulfiden in zinksulfide en steeg de zinkconcentratie licht.

Op basis van de resultaten van de uitgevoerde experimenten kan gezegd worden dat ISMP door middel van biologische sulfaatreductie een geschikte methode lijkt om op de locatie de zinkverontreiniging aan te pakken. Met melasse moet ook een voedingsoplossing toegediend worden aan het grondwater en kan het proces verder geactiveerd worden door het bodemmateriaal te enten met slib dat sulfaatreducerende bacteriën bevat. De melassetoevoer moet wel gecontinueerd worden, omdat anders de gevormde sulfiden door de continue toevoer van zuurstofrijk grondwater weer in oplossing komen.

De resultaten van het onderzoek geven echter voldoende aanknopingspunten om de pilotproef succesvol te kunnen uitvoeren op de locatie. Het "go/no-go" moment kan hiermee omgedoopt worden tot een "go"-moment.

INHOUDSOPGAVE

1	INLEIDING	1
2	MATERIAAL EN METHODEN	2
2.1	INLEIDING	2
2.2	MONSTERNAME EN MONSTERANALYSE	3
2.2.1	<i>Grond</i>	3
2.2.2	<i>Grondwater</i>	3
2.2.3	<i>Poriewater</i>	3
2.3	SCHUDEXPERIMENTEN	4
2.3.1	<i>Fase 1</i>	4
2.3.2	<i>Fase 2</i>	8
2.4	KOLOMEXPERIMENTEN	9
2.4.1	<i>Periode 1: infiltratie van glucose</i>	11
2.4.2	<i>Periode 2: infiltratie van melasse</i>	11
2.4.3	<i>Periode 3: stimulering van het reductieproces</i>	12
2.4.4	<i>Periode 4: bepaling van de irreversibiliteit</i>	13
2.4.5	<i>Totaal analyse van de grondkolommen</i>	13
2.5	ANALYSES	14
3	RESULTATEN EN DISCUSSIE GROND EN	
	GRONDWATERANALYSES	15
3.1	GRONDANALYSE RESULTATEN	15
3.2	GRONDWATERANALYSE RESULTATEN	16
3.3	EINDCONCLUSIE T.A.V. GROND EN GRONDWATER	17
4	RESULTATEN EN DISCUSSIE SCHUDEXPERIMENTEN	18
4.1	FASE 1	19
4.2	FASE 2	21
4.3	CONCLUSIES SCHUDEXPERIMENT	24
4.4	OPMERKINGEN	25
5	Resultaten en discussie kolomexperimenten	26
5.1	PERIODE 1: INFILTRATIE VAN GLUCOSE	26
5.2	PERIODE 2: INFILTRATIE VAN MELASSE	26
5.3	PERIODE 3: STIMULERING VAN HET REDUCTIEPROCES	30
5.4	PERIODE 4: BEPALING VAN DE (IR)REVERSIBILITEIT	32
5.5.	RESULTATEN KOLOMSEGMENTERING	36
5.6	CONCLUSIES KOLOMEXPERIMENT	38
5.7	OPMERKINGEN	39
6	SLOTCONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	40
7	LITERATUUR	42

1 INLEIDING

In 1992 heeft er zich bij de lokatie eigenaar een calamiteit met zuren voorgedaan. Grote hoeveelheden zuur zijn daarbij in de reeds sterk met zink (enkele honderden milligrammen per kilogram grond) verontreinigde bodem van het fabrieksterrein terechtgekomen. Het aanwezige zink is daardoor zeer mobiel geworden en spoelt, wanneer er geen maatregelen genomen worden, via het grondwater uit naar de IJssel. Om dit te voorkomen is er op dit moment een grondwaterbeheerssysteem (GBS) in werking. Het systeem kan aangeduid worden als een 'pump-and-treat' installatie: het verontreinigde grondwater wordt opgepompt en vervolgens aan de oppervlakte gereinigd en weer geloosd.

Het onderhouden van dit 'pump-and-treat' systeem is echter duur en het is niet duidelijk of de beheersing, vanwege de trage nalevering van de verontreiniging vanuit de bodem, ooit beëindigd zal kunnen worden.

De vraag naar een alternatief voor het grondwaterbeheerssysteem is daarom groot en urgent. Aangezien de oppervlakte van de verontreinigde locatie groot is en de verontreiniging ook tot op grote diepte is verspreid, is afgraven van de locatie uit financieel oogpunt geen reële optie. Er zal dus naar andere oplossingen gezocht moeten worden.

AVR) heeft samen met Arcadis Heidemij Advies (AHA), Wageningen Universiteit (sectie Bodemkwaliteit) en de lokatie eigenaar zitting genomen in een consortium dat tot taak heeft een geschikte oplossing te zoeken voor de bovengeschetste situatie. Hiervoor is een projectvoorstel ingediend bij SKB hetgeen uiteindelijk geresulteerd heeft in het goedgekeurde basisprojectplan 'Beheersing van zinkverontreinigingen in de bodem met in-situ metaalprecipitatie' (rapport 209/070/EtB/idq). In dit projectplan wordt een duidelijke voorkeur aan de dag gelegd te trachten de verontreiniging aan te pakken middels in situ metaalprecipitatie (ISMP). Door middel van biologische reductie van sulfaat in de bodem wordt sulfide geproduceerd dat met de zinkionen kan neerslaan onder vorming van het slecht oplosbare zinksulfide (ZnS). Aangezien grondwater op grotere diepte vaak permanent zuurstofloos is, is de vorming van metaalsulfiden potentieel een aantrekkelijke optie. Sulfiden van zware metalen zijn namelijk zeer slecht oplosbaar, zodat het bereiken van achtergrondwaarden mogelijk is. Als mogelijke koolstof- en sulfaatbron voor de biologische sulfaatreductie wordt in het projectvoorstel melasse genoemd (een restproduct van de suikerbietenindustrie). De theoretische onderbouwing van het precipitatieproces en van de praktische toepassing ervan is echter nog beperkt.

In eerste instantie is dan ook een uitgebreid literatuur onderzoek uitgevoerd naar ISMP hetgeen beschreven is in het rapport 'fase 1.1: Theoretische beschouwing en opstellen vuistregel ISMP-project' (110304/OA0/001/000038pn).

Het voorliggende rapport geeft de resultaten van het laboratoriumonderzoek weer zoals voorgesteld is in het basisprojectplan in fase 1.2 en het aanvullende laboratorium onderzoeksvorstel (209/970/MP/avd). Door middel van dit laboratoriumonderzoek moet duidelijk worden of de voorgestelde methode in-situ toegepast kan gaan worden op de verontreinigde middels een pilotproef (Fase 2 van het ISMP project). Aan het einde van dit laboratoriumonderzoek is daarom een "go / no go" moment ingebouwd.

2 MATERIAAL EN METHODEN

2.1 INLEIDING

Zoals reeds in Hoofdstuk 1 vermeld wordt in dit onderzoek naar ISMP de voorkeur gegeven aan melasse als koolstofbron bij het immobiliseren van de zinkverontreiniging via biologische sulfaatreductie. Een voordeel van het gebruik van melasse is dat dit substraat niet alleen als electronendonor kan fungeren door het hoge gehalte aan suikers, maar bovendien ook veel zwavel bevat. Melasse levert dus zowel de electronendonor als de electronenacceptor voor de sulfaatreducerende bacteriën (SRB). Daarnaast bevat melasse ook andere voor de groei van SRB belangrijke elementen, zoals fosfor, kalium en chloriden en organische groeifactoren als aminozuren. Een aantal analyseresultaten van de melasse is gegeven in tabel 2.1.

Tabel 2.1 Analyseresultaten van de in de experimenten gebruikte melasse.
(Bron: De Leeuw (1998); soortelijk gewicht (WU).)

Bestanddeel	Gehalte
Vocht	28.8 %
Droge stof	71.2 %
Ruw eiwit	4.0 %
Ruw vet	< 0.2 %
Ruwe celstof	0.2 %
Ruw as	11.9 %
Zetmeel	< 0.4 %
Suikers, berekend als saccharose	41.0 %
Vluchtige stikstofhoudende basen als NH ₃	<0.1%
Calcium (Ca)	5700 mg/kg
Fosfor (P)	600 mg/kg
Kalium (K)	43000 mg/kg
Natrium (Na)	1310 mg/kg
Chloriden	19200 mg/kg
Zwavel (S)	6200 mg/kg
Arseen (As)	< 0.2 mg/kg
Cadmium (Cd)	< 0.02 mg/kg
Kwik (Hg)	< 0.01 mg/kg
Lood (Pb)	< 0.2 mg/kg
Koper (Cu)	3.1 mg/kg
Zink (Zn)	8 mg/kg
Nikkel (Ni)	< 0.5 mg/kg
Chroom (Cr)	< 0.5 mg/kg

Parameter	Waarde
pH	5.49
Soortelijk gewicht (ρ)	1390 g/L

2.2 MONSTERNAME EN MONSTERANALYSE

2.2.1 Grond

Ten behoeve van de monsternamen van bodem en grondwater voor de laboratoriumexperimenten is op 18 november 1999 een nieuw infiltratiepunt geplaatst op 13 m beneden maaiveld zoals vermeld in het rapport van fase 1.1. Tijdens het boren van het gat voor deze infiltratiebuis is bij het bereiken van de gewenste diepten de vrijgekomen grond opgevangen in een plastic bodemmonsterzak. De bodem is bemonsterd op negen meter beneden het maaiveld (9m –mv) en op dertien meter beneden het maaiveld (13m –mv). De grond afkomstig van 13 meter diepte is gebruikt voor de kolom- en schudexperimenten. De zakken zijn tot gebruik bewaard in een koelcel (5 °C) om verdamping van het poriewater te voorkomen en chemische en microbiële processen zoveel mogelijk af te remmen.

Voor gebruik is de grond gemengd en ontdaan van grotere bodembestanddelen ($> \pm 5\text{mm}$). Er is bewust voor gekozen de grond niet te zeven met een 2 mm-zeef, zoals gebruikelijk is bij bodemanalyseprocedures (Houba et al, 1995). Deze stap is achterwege gelaten om zoveel mogelijk de natuurlijke situatie na te bootsen.

De grond is op de volgende parameters geanalyseerd:

- Droge stofgehalte (D_s) van luchtdroge grond;
- Vochtgehalte van de verzadigde grond;
- Granulaire samenstelling;
- Organisch stofgehalte;
- Totaal-extraheerbare zware metalen en arseen: Arseen (As), Cadmium (Cd), Chroom (Cr), Koper (Cu), Nikkel (Ni), Lood (Pb) en Zink (Zn);
- CaCl_2 -extraheerbare zware metalen en arseen: As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn.

2.2.2 Grondwater

Op 29 november 1999 is door Arcadis in de hierboven genoemde infiltratiebuis 20 liter grondwater opgepompt voor gebruik in de kolomexperimenten. Van het grondwater is tevens direct de pH en de EC (geleidbaarheid) bepaald. *In-situ* redoxmetingen volgden in januari. Het grondwater is gedurende het gehele onderzoek zo lang als mogelijk in de koelcel bewaard.

Op 15 januari 2000 werd volgens dezelfde procedure nogmaals 20 liter grondwater bemonsterd in dezelfde peilbuis. Dit grondwater is gebruikt in de schudproefexperimenten.

Het grondwater werd behalve op pH, EC en redoxtoestand geanalyseerd op:

- Opgelost organisch koolstof (DOC)
- Nutriënten: nitraat (N-NO_3), ammonium (N-NH_4), N-totaal, fosfaat (P-PO_4), natrium (Na) en kalium (K).
- Contaminanten: kobalt (Co), arseen (As), cadmium (Cd), chroom (Cr), nikkel (Ni), koper (Cu), zink (Zn) en lood (Pb).
- Andere elementen: ijzer (Fe), Zwavel (S) en fosfor (P).

2.2.3 Poriewater

Van het bemonsterde bodemmateriaal is poriewater afgecentrifugeerd. Analyse van het poriewater is noodzakelijk om de resultaten van de uitgevoerde extracties te kunnen corrigeren voor de in het poriewater aanwezige metalen die tijdens het drogen van de grond op de bodemdeeltjes achterblijven en dus mee geëxtraheerd worden. Dit poriewater werd daarom geanalyseerd op arseen en zware metalen: Co, Cd, Cr, Ni, Cu, Zn en Pb.

2.3. SCHUDEXPERIMENTEN

Het voordeel van het uitvoeren van schudproeven is dat er veel gevarieerd kan worden in de aard en de hoeveelheid toe te dienen substraten, reagentia, nutriënten enzovoorts, zonder dat dit te snel leidt tot een experiment van een niet te overziene omvang. Het aanbrengen van dezelfde variëteit in bijvoorbeeld kolomexperimenten is praktisch niet uitvoerbaar vanwege de grote hoeveelheden monsters.

Het uitgevoerde schudexperiment is onderverdeeld in twee fasen, fase 1 en fase 2. Tijdens fase 1 zijn een groot aantal substraten getoetst die sulfaatreductie en zinkprecipitatie veroorzaken. In fase 2 wordt getracht het precipitatieproces te stimuleren door middel van het toedienen van een uitgebalanceerde voedingsoplossing en slib dat sulfaatreducerende bacteriën bevat.

2.3.1 Fase 1

De gebruikte proefopzet van de schudexperimenten in fase 1 is weergegeven in tabel 2.2. Vervolgens wordt per serie een uitleg over de achterliggende bedoelingen van de uitgevoerde schudexperimenten gegeven.

Tabel 2.2. Schema schudexperimenten in fase 1

Proefnr.	Serie	Substraat	Addities
1	Blanco		
2	Blanco		Na ₂ SO ₄ (420 mg/L)
3	Blanco		Na ₂ S (670 mg/L)
4	Melasse	Melasse (0,2 g/L)	
5	Melasse	Melasse (1 g/L)	
6	Melasse	Melasse (5 g/L)	
7	Melasse	Melasse (25 g/L)	
8	Melasse	Melasse (125 g/L)	
9	Melasse + Na ₂ SO ₄	Melasse (1 g/L)	Na ₂ SO ₄ (420 mg/L)
10	Melasse + Na ₂ SO ₄	Melasse (5 g/L)	Na ₂ SO ₄ (420 mg/L)
11	Melasse + Na ₂ SO ₄	Melasse (25 g/L)	Na ₂ SO ₄ (420 mg/L)
12	Melasse + Na ₂ SO ₄	Melasse (125 g/L)	Na ₂ SO ₄ (420 mg/L)
13	Melasse + Na ₂ S	Melasse (1 g/L)	Na ₂ S (670 mg/L)
14	Melasse + Na ₂ S	Melasse (5 g/L)	Na ₂ S (670 mg/L)
15	Melasse + Na ₂ S	Melasse (25 g/L)	Na ₂ S (670 mg/L)
16	Melasse + Na ₂ S	Melasse (125 g/L)	Na ₂ S (670 mg/L)
17	Melasse + NPK	Melasse (1 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L)
18	Melasse + NPK	Melasse (1 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + NaH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
19	Melasse + NPK	Melasse (1 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
20	Melasse + NPK	Melasse (5 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L)
21	Melasse + NPK	Melasse (5 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + NaH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
22	Melasse + NPK	Melasse (5 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
23	Melasse + NPK	Melasse (25 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L)
24	Melasse + NPK	Melasse (25 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + NaH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
25	Melasse + NPK	Melasse (25 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
26	Melasse + loog	Melasse (1 g/L)	NaOH (toegevoegd tot pH = 7-7.5)
27	Melasse + loog	Melasse (5 g/L)	NaOH (toegevoegd tot pH = 7-7.5)
28	Melasse + loog	Melasse (25 g/L)	NaOH (toegevoegd tot pH = 7-7.5)

29	Ethanol	Ethanol (1,4 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
30	Ethanol	Ethanol (1,4 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L) + Na ₂ SO ₄ (420 mg/L)
31	Ethanol	Ethanol (1,4 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L) + Na ₂ SO ₄ (420 mg/L) + NaOH (pH = 7-7.5)
32	Lactaat	Lactaat (1,8 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L)
33	Lactaat	Lactaat (1,8 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L) + Na ₂ SO ₄ (420 mg/L)
34	Lactaat	Lactaat (1,8 g/L)	NH ₄ Cl (500 mg/L) + KH ₂ PO ₄ (300 mg/L) + Na ₂ SO ₄ (420 mg/L) + NaOH (pH = 7-7.5)

- Serie Blanco

Blanco experimenten zijn noodzakelijk omdat zonder blanco van optredende processen in een bepaalde schudfles niet gezegd kan worden in hoeverre ze ook op zouden treden zonder de in deze schudfles aanwezige toevoegingen. De serie Blanco bevat een schudfles zonder substraat en ook zonder verdere addities (Nr 1) om het effect van welke substraten of welke addities in de andere schudflessen dan ook te kunnen scheiden van effecten die ook zonder deze toevoegingen plaats hadden gevonden. Verder bevat de serie Blanco een schudfles zonder substraat maar met een Na₂SO₄-additie (Nr 2) en een schudfles zonder substraat maar met een Na₂S-additie (Nr 3). Beide addities zijn gelijk aan de hoeveelheden zoals die ook in de overige schudflessen met Na₂SO₄- of Na₂S-additie zijn gebruikt. Deze hoeveelheid komt neer op een extra zwaveladditie aan het grondwater van 5 maal de reeds in het grondwater aanwezige hoeveelheid zwavel, dus 5 * 19 mg/L = 95 mg/L. Doel van schudflessen 2 en 3 is het kunnen scheiden van de effecten die het gevolg zijn van de substraten en van de addities Na₂SO₄ en Na₂S.

- Serie Melasse

Voor het bepalen van de toe te dienen hoeveelheid koolstofbron staat de in de kolomproeven gebruikte concentratie van 0.06 M C (0.01 M glucose) centraal. De serie Melasse bestaat uit een proef met een melasseconcentratie equivalent aan deze 0.06 M C (circa 5 g/L melasse), plus een factor 5 en 25 kleiner en een factor 5 en 25 groter. Doel van deze serie is inzicht te vergaren in de melasseconcentratie waarbij de precipitatie het best verloopt.

- Serie Melasse + Na₂SO₄

Deze serie is meegenomen om het effect te bekijken van extra additie van sulfaat aan het grondwater. Hoewel het grondwater al een behoorlijke hoeveelheid zwavel bevat (19 mg/L, dit is op molaire basis zelfs meer dan de hoeveelheid zink in het grondwater en in principe dus voldoende om alle zink te precipiteren) en ook in melasse veel zwavel zit (6200 mg/kg), zou het kunnen zijn dat niet genoeg zwavel ter beschikking is voor zinkprecipitatie. De vorm waarin zwavel beschikbaar is speelt hierbij een belangrijke rol. Bij dalende redoxpotential kunnen bijvoorbeeld ook FeS-precipitaten gevormd worden. De melasse-addities zijn in deze serie gelijk aan de addities in de serie Melasse, alleen op de laagste concentratie uit de serie Melasse na. Deze concentratie is in deze en volgende series weggelaten, aangezien verwacht werd dat de laagste concentratie te laag zou zijn om voldoende microbiële activiteit van sulfaatreducerders te bereiken.

- Serie Melasse + Na₂S

Een alternatief voor Na₂SO₄ als aanvullende zwavelbron is Na₂S (natriumsulfide). Een voordeel van additie van Na₂S lijkt op het eerste gezicht te zijn dat het zwavel direct al in gereduceerde vorm aanwezig is en dus in principe direct zware metalen kan precipiteren. Het is echter te

verwachten dat bij contact met zuurstofrijk water het instabiele natriumsulfide snel geoxideerd zal worden. De serie is ook meegenomen om te bekijken of Na₂S-additie biologische sulfaatreductie kan stimuleren (bijvoorbeeld door de verlaagde redoxpotentiaal). De melasse-addities zijn gelijk aan de addities in de serie Melasse + Na₂SO₄.

- Serie Melasse + NPK

Melasse bevat in principe ook de nutriënten N, P en K. Het is echter niet duidelijk in hoeverre deze nutriënten direct beschikbaar zijn voor de microorganismen, of dat ze geïncorporeerd zijn in grotere moleculen zoals aminozuren. Het grondwater bevat in ieder geval nauwelijks stikstof en fosfor. Deze serie is meegenomen om te bekijken of extra additie van N, P en K de microbiële activiteit kan vergroten en dus het precipitatieproces kan bevorderen. De serie is niet uitgevoerd met een melasse-additie van 125 g/L. Er werd verwacht dat bij een dergelijk hoge melassegift al zoveel voedingsstoffen aan het grondwater worden toegevoegd, dat een extra NPK-additie niet zinvol zou zijn.

- Serie Melasse + loog

De pH van het grondwater is zo laag dat verwacht kan worden dat de bacteriële activiteit hierdoor sterk wordt geremd. Toediening van melasse resulteert in een stijging van de pH, maar vooral bij de lagere addities blijft de pH suboptimaal. In deze serie wordt daarom bekeken in welke mate een verhoging van de pH tot optimale waarden (pH = 7-7.5) leidt tot een hogere bacteriële activiteit. De melasse-addities zijn gelijk aan de serie Melasse + NPK. Ook hier is de hoogste melasseconcentratie dus weggelaten. De reden hiervoor is dat bij deze melassegift de pH ook zonder loogadditie al neigt naar optimale waarden.

- Serie Ethanol en Serie Lactaat

Ethanol en lactaat zijn tevens toegediend in een concentratie equivalent aan 0.06 M C (respectievelijk 1,4 g/L en 1,8 g/L). Melasse is natuurlijk maar één van de vele mogelijke toe te dienen koolstofbronnen. Het is daarom zinvol het gesorteerde effect van melassetoediening te meten aan enkele andere koolstofbronnen. Ethanol en lactaat worden in de literatuur veel genoemd als geschikte substraten voor de groei van sulfaatreducerende bacteriën. Toediening van NPK is in ieder geval noodzakelijk omdat het grondwater zeer weinig nutriënten bevat. In schudflessen 30, 31, 33 en 34 werd weer extra sulfaat toegediend en schudflessen 31 en 34 werden op pH = 7-7.5 gebracht, om hierboven reeds genoemde redenen.

Uitvoering

Er is gebruik gemaakt van glazen infuusflessen van 250 ml. (Kunststof flessen zijn niet geschikt in experimenten waarin de redoxtoestand een cruciale rol speelt, omdat is aangetoond dat door de wand van kunststof flessen teveel permeatie van zuurstof plaatsvindt (Steketee, 1997)). Op de infuusflessen zat een aluminium dop met daarin een siliconen schijf die zorgt voor een hermetische afsluiting die nodig is voor het creëren van anaerobe condities. Iedere proef is in duplo uitgevoerd.

In iedere schudfles werd 117.5 ± 0.5 gram verzadigde grond gebracht, wat neerkomt op 100.0 ± 0.4 gram droge grond. Aan iedere schudfles is vervolgens 100 ml vloeistof toegevoegd. Deze vloeistof werd samengesteld door de addities zoals deze vermeld staan in tabel 2.1 in een 100 ml-maatkolf te brengen en deze aan te vullen met grondwater. Nadat de vloeistof aan de grond in de infuusflessen was toegevoegd, werden de flessen handmatig flink geschud en vervolgens 24 uur laten staan bij 20 °C. Daarna werd van iedere schudfles de pH en de redoxpotentiaal bepaald en werd een monster genomen van de bovenstaande oplossing van 5 ml. Dit moment is op t = 0 gesteld.

Dit monster werd gefiltreerd over een 0.45µm-filter (Type Schleicher & Schuell, FP 030 Weißbrand disposable filters) om de opgeloste verbindingen te scheiden van de niet opgeloste bestanddelen. Het

filtraat werd vervolgens verdund voor de analyse van Zn, Fe, S en DOC. Na goed schudden werden de monsters tot de meting bewaard in een koelkast.

Na het nemen van het eerste monster werden de schudflessen geplaatst in een roterende end-over-end schudmachine (zie figuur 2.1). Deze schudmachine stond gedurende het gehele experiment in een geconditioneerde ruimte welke een constante temperatuur had van 20°C.

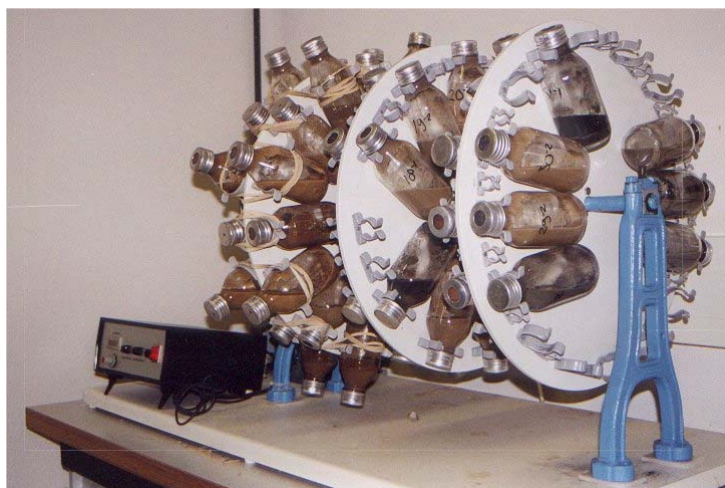
De schudflessen werden 14, 28, 56 en 112 dagen na $t = 0$ bemonsterd. Steeds werd drie dagen voor de bemonstering de schudmachine stilgezet en werden de schudflessen eraf gehaald, zodat op het moment van bemonsteren de grond voor het grootste gedeelte was bezonken. Op deze manier werden schonere monsters verkregen die gemakkelijker te filtreren zijn. Tijdens de pH- en redoxmeting en het trekken van het monster werd steeds een overdruk gecreeërd in de schudfles door er een slang in te hangen die stikstofgas aanvoerde. Op deze manier werd diffusie van zuurstof in de fles geminimaliseerd. Diffusie van zuurstof zou namelijk leiden tot verhoging van de redoxpotentiaal en bovendien tot substraatverbruik door aërobe bacteriën.

De bemonsteringsprocedure was verder steeds gelijk aan de procedure zoals die gevolgd was bij de initiële bemonstering. Er werd niet gecompenseerd voor het bij de bemonstering onttrokken volume vloeistof. Per bemonstering werd de hoeveelheid vloeistof in de schudfles dus 5 ml minder. Compensatie voor de volumevermindering door toevoegen van nieuw grondwater zou leiden tot concentratieverschuivingen en verhoging van de redoxpotentiaal.

Op $t = 57$ dagen werden de schudflessen die bij aanvang van het experiment waren aangelegd opnieuw op een pH tussen 7 en 7.5 gebracht met natronloog.

Op $t = 94$ dagen werd aan schudflessen 29 t/m 31 opnieuw ethanol toegediend en aan schudflessen 32 t/m 34 opnieuw lactaat. Deze koolstofbronnen werden namelijk snel geconsumeerd en de concentraties ervan waren inmiddels zeer sterk gedaald, terwijl een significante redoxverlaging en zinksulfideprecipitatie achterwege bleven. Extra additie van ethanol en lactaat was dus noodzakelijk om uitsluitsel te krijgen over de geschiktheid van deze koolstofbronnen als substraat voor sulfaatreducerende bacteriën. Gezien de snelheid waarmee ethanol en lactaat tot $t = 94$ dagen geconsumeerd werden, werd er voor gekozen twee maal zoveel substraat toe te dienen dan initieel was gebeurd. Hierbij werd gecorrigeerd voor het inmiddels ten behoeve van monstername onttrokken hoeveelheid volume oplossing. Zowel voor als na deze extra addities werd bemonsterd voor DOC- en pH-metingen en werden schudflessen 31 en 34 indien nodig opnieuw aangelegd tot pH 7-7.5.

Tijdens de bemonsteringsronde op $t = 112$ dagen werd in de schudflessen ook de zuurstofconcentratie gemeten. Het meten van de zuurstofconcentratie werd zinvol geacht omdat zo bekeken kon worden of het zuurstofgehalte ons een aanvullende of misschien wel vervangende kwantitatieve voorwaarde voor het optreden van microbiologische sulfideproductie kan verschaffen (naast of in plaats van de redoxpotentiaal). Er was namelijk inmiddels gebleken dat sulfideproductie was opgetreden in schudflessen waar de redoxpotentiaal nog niet tot volgens de literatuur voldoende lage waarden was gedaald, terwijl in schudflessen waar de redoxpotentiaal al verder was gedaald nog geen sulfideproductie had plaatsgevonden.



Figuur 2.1. End-over-end schudmachine en schudflessen.

2.3.2 Fase 2

Omdat na 112 dagen slechts van enkele van de 68 schudflessen met zekerheid gezegd kon worden dat zinksulfideprecipitatie had opgetreden (zwartkleuring van de grond en de oplossing; zowel afname van de zinkconcentratie als van de zwavelconcentratie) werd besloten het reductieproces te stimuleren door het toevoegen van een speciaal voor sulfaatreducerende bacteriën samengestelde voedingsoplossing met allerlei sporenelementen en andere belangrijke voedingsstoffen. Dit gebeurde op $t = 128$ dagen. De voedingsoplossing werd toegediend (1 mL) aan allebei de duplo's van alle experimenten, tenzij in de proef reeds zwartkleuring was opgetreden (experiment 14, 15, 23 en 34).

Één van de duplo's van alle experimenten (behalve weer nummers 14, 15, 23 en 34) werd op hetzelfde moment bovendien geënt door middel van toevoeging van ± 1 mL slib (wat overeenkomt met ± 0.3 gram droge stof). Doel van deze enting was tweeledig:

- 1) bekijken of enting met sulfaatreducerende bacteriën het precipitatieproces sneller op gang kan brengen;
- 2) controleren of, indien slechts toediening van de voedingsoplossing niet het gewenste effect sorteert, de omstandigheden in de schudfles geschikt zijn voor de groei van sulfaatreducerende bacteriën. Indien zowel in de geënte als in de ongeënte schudflessen van hetzelfde proefnummer sulfaatreductie achterwege blijft, dan zijn de omstandigheden (pH, redoxpotentiaal, temperatuur etc.) in de schudflessen ongeschikt voor de groei van sulfaatreducerende bacteriën.

Tegelijk met de enting en de toediening van de voedingsoplossing werden de melasseconcentraties in de schudflessen verhoogd tot de oorspronkelijke waarden en werden N, P en K opnieuw toegediend in dezelfde hoeveelheden als voor fase 1. Vervolgens werden de schudflessen goed geschud en een dag laten staan, waarna ze op $t = 129$ dagen bemonsterd werden en geanalyseerd op Zn, S, Fe, DOC, redoxtoestand en pH en werden de aangeloopte schudflessen opnieuw op pH = 7-7.5 gebracht. Verdere analyserondes, waarin ook weer de redoxpotentiaal werd gemeten, volgden op $t = 143$, 171 en 199 dagen. Op $t = 199$ dagen werd ook de zuurstofconcentratie in de schudflessen weer gemeten.

Het nadeel van deze proefopzet is dat de verschillende proeven nu niet meer in duplo worden uitgevoerd. De goede reproduceerbaarheid van de resultaten van Fase 1 (wat wil zeggen dat beide

duplo's van de verschillende experimenten steeds vergelijkbare resultaten gaven) rechtvaardigt echter het laten vervallen van de duplobepalingen.

2.4 KOLOMEXPERIMENTEN

Het is zinvol het proces ook uit te testen in een kolomsysteem, aangezien in een grondkolom de bodemcondities veel beter benaderd worden dan in een slurry (i.c. de schudexperimenten). Behalve dat optredende processen beter geëxtrapoleerd kunnen worden naar de werkelijke situatie, kan door middel van een kolomsysteem ook bekeken worden of toepassing van de methode leidt tot praktische problemen, zoals bijvoorbeeld verstopping van de bodem door de melassetoevoer (Suthersan, 1997). Het kolomexperiment is uitgevoerd met drie kolommen (Kolom 1, Kolom 2 en Kolom 3). De kolommen hadden een inwendige diameter van 5.0 cm en een lengte van 24.5 cm.

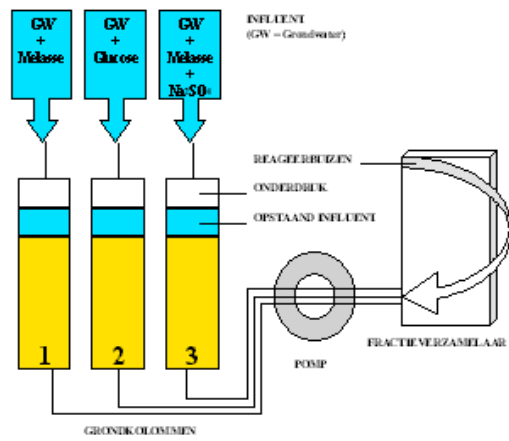
Onderin de kolommen, op 1.5 cm van de kolombodem, waren gecombineerde Ag/AgCl redoxelectroden gemonteerd, zodat de redoxpotentiaal in de kolommen continu 'gemonitord' kon worden.

Alle kolommen waren gevuld met 770 ± 1 gram verzadigde grond. Hiermee had het gevulde gedeelte van de kolommen een lengte van ongeveer 17 cm.

Er is speciale aandacht besteed aan het verkrijgen van zo identiek mogelijke kolommen. Daartoe was de met de hand gehomogeniseerde grond verdeeld over drie maatbekers (inhoud 1 L), door beurtelings een kleine schep grond (± 10 gram) in één van de maatbekers te doen. Daarna werden de maatbekers zorgvuldig in de kolommen leeggegoten, op zo'n manier dat een zo goed mogelijke pakking werd verkregen.

Vervolgens werden de kolommen aan de bovenkant dichtgemaakt met een kunststof dop met aansluiting voor vloeistoftoevoer via teflon slangetjes. Dezelfde doppen zaten ook op de onderkant van de kolommen. Daarna werden de kolommen van onderaf langzaam verzadigd met grondwater, door dit grondwater via slangetjes met een pomp (Type Gilson, minipuls 3) de kolom in te pompen. De pompsnelheid bedroeg hierbij 0.15 rpm. Er werd door gepompt tot het grondwater een peil had bereikt van ongeveer twee centimeter boven het grondoppervlak. Hierna is vier weken gewacht met de aanvang van het experiment om de grond en het grondwater in de kolommen de kans te geven op evenwicht te komen en om te kijken of de redoxpotentiaal zonder toevoeging van substraat door microbiële activiteit zou dalen. Tijdens deze periode van evenwichtinstelling zijn geen grondwateranalyses uitgevoerd.

Na deze vier weken evenwichtinstelling werd door middel van het doorvoeren van verschillende oplossingen gepoogd microbiologische sulfaatreductie in de kolommen op gang te brengen. Doordat met de pomp bodemoplossing wordt aangezogen aan de onderzijde van de kolom wordt een onderdruk veroorzaakt boven het vloeistofpeil in de grondkolom, waardoor continu vers influent wordt aangezogen. Het effluent werd middels een fractieverdeler (Type ISCO, Retriever IV) opgevangen in reageerbuizen. Een schematische weergave van de kolomopstelling is gegeven in figuur 2.2 en 2.3.



Figuur 2.2 Schematische weergave van de kolomopstelling met influenttoediening volgens Periode 2 (zie tekst voor uitleg).



Figuur 2.3 Foto van de kolomopstelling in Periode 4 (zie tekst voor uitleg).

Het effluent werd gedurende het gehele onderzoek geanalyseerd op S, Zn en Fe (zowel ongefiltreerd als gefiltreerd over een 0.45µm-filter), TOC, DOC, pH en gedurende een deel van het onderzoek ook op EC: de EC- metingen werden uitgevoerd op verzoek van Arcadis, omdat zij van plan waren tijdens de pilotproef de verspreiding van de melasse in het grondwater te volgen door middel van geleidbaarheidsmetingen. toediening van melasse zorgt namelijk voor een stijging van de EC.

De inhoud van de reageerbuizen die geanalyseerd werden op S, Zn en Fe werd aangezuurd tot 0.01 M HNO₃ om adsorptie van de elementen aan de buiswand te voorkomen en om microbiële groei in de reageerbuizen tegen te gaan. De inhoud van de buizen die geanalyseerd werden op TOC, DOC, pH en EC werden niet aangezuurd.

Het kolomexperiment is onder te verdelen in 4 perioden:

- Periode 1: infiltratie van glucose
- Periode 2: infiltratie van melasse
- Periode 3: stimulering van het reductieproces
- Periode 4: bepaling van de (ir)reversibiliteit van zink precipitatie

2.4.1 Periode 1: Infiltratie van glucose

Op 3 januari 2000 is begonnen met het infiltreren van glucose met als doel de activatie van de aanwezige microorganismen en de daardoor resulterende verlaging van de redoxpotentiaal. Alle kolommen werden van bovenaf geïnfilteerd met een 0.01 M α-D-glucose oplossing, nadat eerst het vloeistofpeil in de kolommen omlaag was gebracht tot het grondoppervlak. Uit eerder onderzoek (Koekkoek, 1998) was gebleken dat een 0.01 M glucose-oplossing geschikt is om de redoxpotentiaal voldoende te laten dalen, al is het succes natuurlijk ook afhankelijk van andere factoren als aantal en soort microorganismen, aanwezigheid van nutriënten, pH enzovoorts. De pompsnelheid tijdens de infiltratie bedroeg 0.15 rpm.

2.4.2 Periode 2: infiltratie van melasse

Nadat de redoxpotentiaal in alle drie de kolommen voldoende was gedaald, werd op t = 39 dagen gestart met de toediening van de melasse aan Kolom 1 en Kolom 3. Voordat de melasse werd toegediend werd eerst weer het vloeistofpeil op de kolommen omlaaggebracht tot het grondoppervlak. Zo werd een directe overgang van glucosetoediening naar melassetoediening bewerkstelligd doordat vermenging van de twee oplossingen boven de grondkolom wordt tegengegaan. In Kolom 2 werd gecontinueerd met de toediening van 0.01 M α-D-glucose. Kolom 2 kan daardoor beschouwd worden als een blanco. Er kan op deze manier beter beoordeeld worden of bepaalde optredende processen toegeschreven kunnen worden aan de melassetoediening of niet.

Aan Kolom 1 en Kolom 3 werd een melasse-oplossing toegediend die wat betreft TOC-gehalte zoveel mogelijk equivalent zou zijn aan de 0.01 M α-D-glucose-oplossing, ofwel TOC = 0.06 mol/L. In de melasse-oplossing die aan Kolom 3 werd toegediend, was extra zwavel opgelost, met als doel te bekijken of extra zwaveladditie de zinkprecipitatie kan bevorderen. Extra zwavel werd toegediend in de vorm van natriumsulfaat (Na₂SO₄). Er was voor gekozen de zwavelgift aan het grondwater te vervielfvoudigen ten opzichte van Kolom 1. De influenttoediening in Periode 2 is ook weergegeven in de schematische kolomopstelling in Figuur 22.

De pompsnelheid en dus de stroomsnelheid van het grondwater in de kolommen is gedurende Periode 2 twee maal verlaagd. Het beoogde doel hiervan was driedelig:

- Een verlaagde pompsnelheid resulteert in een langere verblijftijd van het zink in de kolommen. Op deze manier kon bekeken worden of een langere verblijftijd de sulfideprecipitatie zou bevorderen.
- Een verlaagde pompsnelheid zou kunnen resulteren in een verder verlaagde redoxpotentiaal. Het was namelijk mogelijk dat de daling van de redoxpotentiaal werd beperkt door de continue infiltratie van zuurstofrijk grondwater. Door deze infiltratie te verlagen zouden de microorganismen meer zuurstof uit het grondwater kunnen verwijderen/consumeren, waardoor de redoxpotentiaal verder zou dalen.
- Een verlaagde pompsnelheid zou resulteren in een constantere hoeveelheid opgevangen effluent per tijdseenheid. Bij de hoogst gehanteerde pompsnelheid (0.15 rpm) ontstonden er na verloop van tijd vaak luchtbellens in de afvoerslangetjes tussen de kolom en de pomp, wat resulteerde in een grote variatie in de hoeveelheid opgevangen effluent in de reageerbuisen op de fractieverdelers. Een stagnerende aanzuiging van grondwater heeft een langere verblijftijd van het grondwater in de kolommen tot gevolg, waardoor de kolommen niet meer geheel vergelijkbaar zijn. Bovendien is een constant effluentdebiet gemakkelijk als men bij de verwerking van de resultaten de verschillende parameters wil uitzetten tegen het volume geïnfiltereerd grondwater.

De pompsnelheid werd op $t = 51$ dagen verlaagd van 0.15 rpm naar 0.07 rpm. Hierbij speelde vooral de derde van de drie bovengenoemde overwegingen een rol. Op $t = 71$ dagen werd de pompsnelheid nogmaals verlaagd van 0.07 rpm naar 0.02 rpm. Hierbij speelden vooral de eerste twee overwegingen een rol. Op $t = 114$ werd de pompsnelheid weer verhoogd van 0.02 rpm naar 0.05 rpm. In tabel 2.3 staat vermeld welke stroomsnelheden horen bij de verschillende pompsnelheden.

Tabel 2.3. Stroomsnelheden behorende bij de verschillende pompsnelheden. V_0 = totaal porievolume (= 116 ml). $v_{interstitieel}$ = de effectieve stroomsnelheid in de poriën = v /porositeit. Porositeit = 0.48.

Pompsnelheid (rpm)	Stroomsnelheid (V_0 /dag)	Stroomsnelheid v (m/dag)	Stroomsnelheid $v_{interstitieel}$ (m/dag)
0.02	0.08	0.004	0.008
0.05	0.19	0.011	0.023
0.07	0.27	0.015	0.031
0.15	0.57	0.033	0.069

2.4.3 Periode 3: stimulering van het reductieproces

Vanwege het uitblijven van microbiologische sulfaatreductie in alledrie de kolommen werd besloten het precipitatie proces te stimuleren, middels:

1. Het toedienen van Na_2S in plaats van Na_2SO_4 aan Kolom 3;
2. Het enten van Kolom 1 met sulfaatreducerende bacteriën.

In Kolom 2 werd gecontinueerd met de glucosetoediening en kon dus weer als blanco beschouwd worden.

Ad 1

Vanaf $t = 149$ dagen werd de extra aan het grondwater van Kolom 3 toegediende hoeveelheid zwavel niet meer toegevoegd als Na_2SO_4 maar als natriumsulfide (Na_2S). Doel hiervan was ten eerste te bekijken of het proces van zinksulfideprecipitatie puur chemisch bekeken de zinkconcentraties in het grondwater blijvend in voldoende mate kan reduceren: men kan zeggen dat in Kolom 3 nu de

microbiologische stap van het precipitatieproces (de sulfaatreductie) werd overgeslagen. Ten tweede werd op deze manier de hypothese getoetst dat door sulfide in het systeem te brengen er wel een geschikt milieu ontstaat voor de groei van sulfaatreducerende bacteriën. Na₂S-toediening geschiedde op onderstaande wijze: steeds werd een kleine hoeveelheid natriumsulfide/melasse-oplossing in één maal op de grondkolom gebracht en werd gewacht met het toedienen van de volgende eenheid tot het vloeistofpeil op de grondkolom was gezakt tot iets boven het grondoppervlak. Er werd dus geen stockoplossing gemaakt. Zo werd oxidatie van het sulfide boven de grondkolom zoveel mogelijk tegengegaan. Alvorens de Na₂S-oplossing op de kolom te brengen werd steeds een monster genomen en gefiltreerd over 0,45 µm ten behoeve van de bepaling van de influentconcentraties.

Op t = 202 werd weer teruggeschakeld naar extra zwaveltoediening in de vorm van Na₂SO₄ om te bekijken of nu wel sulfaatreducerende bacteriën actief zijn. Deze zouden dan in staat moeten zijn de aanvoer van sulfide te continueren waardoor zink ook na de Na₂S-toediening neergeslagen wordt.

Ad 2

Op t = 165 dagen werd aan Kolom 1 ongeveer 20 mL sulfaatreducerend slib (= ± 6 gram droge stof) toegediend tezamen met 10 ml voedingsoplossing. Het slib werd opgemengd met de voedingsoplossing bovenop de grondkolom gebracht.

Het influent van Kolom 1 bleef in deze periode hetzelfde als in Periode 3 met dit verschil dat nu in deze kolom de sulfaat gift aan het grondwater werd vervijfvoudigd om er zeker van te zijn dat sulfaatgebrek niet de oorzaak is van uitblijvende groei van sulfaatreducerende bacteriën.

Vanaf t = 165 werden *alle* drie kolommen weer geïnfiltreerd met het grondwater, dat bemonsterd was voor de schudproeven, met diverse toevoegingen.

2.4.4 Periode 4: bepaling van de (ir)reversibiliteit

Tot slot van het kolomexperiment werd bepaald of het bodemmateriaal weer snel aëroob kan worden en of het in periode 3 gevormde zinksulfide snel weer in oplossing gaat of geprecipiteerd blijft, met andere woorden of de zinksulfideprecipitatie bij aëroob wordende omstandigheden in hoge mate reversibel is of niet.

Voor de bepaling van de mate van irreversibiliteit van de zinksulfideprecipitatie werden alle kolommen geïnfiltreerd met het initiële grondwater, zonder enige toevoegingen. Toediening van dit grondwater geschiedde voor Kolom 1 op t = 225 dagen en voor Kolom 2 en Kolom 3 op t = 245 dagen. De kolomproef werd gestaakt op t = 287 dagen. Voor de duidelijkheid wordt in tabel 2.4 een overzicht gegeven van de influentconcentraties van Zn, S en Fe in de verschillende perioden.

2.4.5 Totaal analyse van de grondkolommen

Na afloop van het experiment werd de inhoud van de kolommen verdeeld in gelijke segmenten ('grondslijven') van ongeveer 1 cm breed. Deze grondmonsters werden vervolgens geanalyseerd op organische stofgehalte middels een gloeiverliesbepaling en op het totaalgehalte aan Zn, Fe en S door middel van een 2M HNO₃-extractie. Tevens is het gedroogde kolomateriaal geanalyseerd met SEM-EDAX.

Tabel 2.4. Influentconcentraties (mg/L) in de kolomproef tijdens de verschillende perioden.

Periode	Kolom 1				Kolom 2				Kolom 3			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Zn	27	27	30	30	27	27	27(tot t=165) 30	30	27	27	27(tot t=165) 30	30
Fe	11	11	11(tot t=165) 1	1	11	11	11(tot t=165) 1	1	11	11	11(tot t=165) 1	1
S	19	26	130	19	19	19	19	19	19	130 (tot t=120) 49	VAR (tot t=202) 130	19

2.5 ANALYSES

In tabel 2.5 staan de uitgevoerde analyses opgesomd met daarbij aangegeven welke methoden en/of apparatuur voor de betreffende analyse is gebruikt.

Tabel 2.5. Uitgevoerde analyses met gebruikte apparatuur

Analyse	range	Apparatuur
N-NO ₃ , N-NH ₄ , N-totaal, P-PO ₄ , Na, K		Segmented Flow Analysis, SKALAR.
TOC/DOC		Meting op TOC/DOC-analyser SKALAR SK12
O ₂ (schudflessen)		O ₂ -electrode Radiometer Analytical
pH		pH-electrode, Type PHC2005, afgelezen op een Radiometer PHM Research pH-meter
Redoxpotentiaal		Gecombineerde Ag/AgCl platinum-electrode (Radiometer Analytical, Type MC3051Pt-9), afgelezen op een Radiometer PHM 92 lab pH meter
EC		EC-electrode, Type CDC 114 (nominale celconstante = 1.0 cm ⁻¹), afgelezen op een EC-meter (Radiometer Analytical, Type CDM80 conductivity meter)
Overige elementen	> 1 mg/L < 1 mg/L	ICP-AES, Spectro Flame ICP-MS, Perkin Elmer Elan 6000

3 RESULTATEN EN DISCUSSIE GROND EN GRONDWATER ANALYSES

3.1 GRONDANALYSE RESULTATEN

Deze paragraaf geeft de resultaten weer van de analyses die zijn uitgevoerd aan het bemonsterde bodemmateriaal. Alle bepalingen zijn (zoals in hoofdstuk 2 reeds vermeld) in duplo uitgevoerd. In tabel 3.1 staan de resultaten van de bepalingen van het organisch koolstofgehalte, het organisch stofgehalte, het vochtgehalte, droge stoffractie ende granulaire samenstelling.

Tabel 3.1. Bodem analyseresultaten; organische C, vochtgehalte en droge stoffractie

Organisch C-gehalte (g/kg)	0.24 ± 0.1
Organisch stofgehalte (g/kg) (= 1.72 · OC-gehalte)	0.42 ± 0.2
Vochtgehalte verzadigde grond (m/m)	0.15
Droge stoffractie luchtdroge grond (Ds, m/m)	0.998
Granulaire samenstelling: Fractie > 50 µm(m/m)	0.66± 0.01
Fractie 35 µm < φ ≤ 50 µm(m/m)	0.32 ± 0.02
Fractie ≤ 35 µm (m/m)	0.03 ± 0.01
Fractie ≤ 2 µm (m/m)	0.02 ± 0.00

Uit tabel 3.1 blijkt dat het bodemmateriaal grof zandig is met een laag organische stof gehalte. Dit betekent dat zonder toevoeging van een organisch substraat de sulfaatreductie beperkt kan worden door de beschikbaarheid van organische stof. Ook de lutumfractie (fractie < 2µm) is zeer gering. De combinatie van lage organische stofgehaltes en kleine lutumfracties zorgt ervoor dat de C.E.C. (cation exchange capacity) en dus de adsorptiecapaciteit van de bodem voor onder andere zware metalen zeer klein is.

Dientengevolge zijn ook de gehalten aan zware metalen gebonden aan de bodem laag. De resultaten van de uitgevoerde salpeterzuurextracties en calciumchloride-extracties staan vermeld in tabel 3.2. De waarden in deze tabel zijn gecorrigeerd voor de in het poriewater aanwezige hoeveelheid metalen.

Tabel 3.2. Totaalgehalten en de beschikbare fractie aan zware metalen en arseen gebonden aan de bodem, verkregen d.m.v. 0.43 M salpeterzuurextractie ('totaal gehalte') en 0.01 M CaCl₂-extractie ('beschikbaar gehalte'). De vermelde interventiewaarden gelden voor zandgrond met 0% lutum en 0% humus volgens de VROM-circulaire van 9 mei 1994 (bron: Verschuren, 1994).

Element	Totaal gehalte (mg/kg droge stof)	Interventie waarde (mg/kg droge stof)	Beschikbaar gehalte (mg/kg droge stof)
Arseen (As)	0.21	28	0.00
Cadmium (Cd)	0.00	6	0.00
Chroom (Cr)	0.60	190	0.00
Koper (Cu)	0.01	79	0.00
Nikkel (Ni)	0.08	60	0.03
Lood (Pb)	1.52	312	0.12
Zink (Zn)	7.07	257	6.39

Uit tabel 3.2 blijkt dat de interventiewaarden voor zware metalen in grond voor geen enkel metaal worden overschreden; ook niet voor zink. Volgens de letter van de wet hebben we dus niet te maken met een bodemverontreiniging op het betreffende monsterpunt. T.a.v. zink blijkt wel dat een groot gedeelte van de hoeveelheid zink gebonden aan grond gemakkelijk beschikbaar kan komen aangezien het beschikbaar gehalte nagenoeg gelijk is aan het totaal gehalte.

3.2 GRONDWATERANALYSE RESULTATEN

In tabel 3.3 zijn de analyse resultaten weergegeven van het grondwater dat gebruikt is voor de kolom en de schudexperimenten. Voor de zware metalen zijn tevens de interventiewaarden gegeven.

Tabel 3.3. Resultaten van de grondwateranalyses en interventiewaarden voor de zware metalen. Bron interventiewaarden: Verschuren (1994). Met cursief geschreven concentraties overschrijden de *interventiewaarde*.

Element	Concentratie		Interventie waarde (µg/L)
	Grondwater Kolomexp. (µg/L)	Grondwater Schudexp. (µg/L)	
<i>Metalen</i>			
Magnesium (Mg)	1091	529	
Arseen (As)	0	0	60
IJzer (Fe)	13.85 mg/L	1 mg/L	-
Mangaan (Mn)	706	420	-
Chroom (Cr)	3	4	30
Cadmium (Cd)	1	1	6
Cobalt (Co)	12	8	100
Nikkel (Ni)	53	34	75
Koper (Cu)	89	24	75
Lood (Pb)	87	77	75
Zink (Zn)	31280	16400	800
<i>Niet-metalen</i>			
	mg/L	mg/L	
Zwavel (S)	19.0	18.7	
Kalium (K)	1.88	1.60	
Natrium (Na)	51.0	45.8	
N-nitraat (N-NO ₃ ⁻)	0.83	0.22	
N-ammonium (N-NH ₄ ⁺)	16.8	12.5	
N-totaal	17.8	12.8	
P-fosfaat (P-PO ₄ ²⁻)	0.00	0.00	
P-totaal	0.00	0.00	
DOC	2.0	2.0	

De zinkconcentratie in dit grondwater overschrijdt de interventiewaarde met een factor van circa 40 in het grondwater van de kolom experimenten en met een factor van circa 20 in het grondwater van de schudexperimenten. Behalve voor zink worden ook voor lood en koper de interventiewaarden overschreden, zij het in geringere mate.

Het grondwater is arm aan de nutriënten fosfaat (PO_4) en kalium (K). Fosfaat kon zelfs met de SFA techniek niet aangetoond worden. Stikstof (N) is wel aanwezig, voornamelijk in de vorm van ammonium (NH_4). Verder bevat het grondwater een relatief hoge zwavel (S) concentratie, op molaire basis zelfs meer dan zink. In principe is er dus al voldoende zwavel aanwezig in het grondwater om alle zink te precipiteren. Natrium en magnesium, beide genoemd als elementen die vaak worden toegevoegd om groei van sulfaatreducerders te bevorderen, zijn in voldoende mate aanwezig.

Tenslotte kan opgemerkt worden dat in het grondwater slechts weinig opgeloste organische stof (DOC) aanwezig is.

In tabel 3.4 zijn de waarden van de pH, de redoxpotentiaal en de geleidbaarheid gegeven.

Tabel 3.4. Verschillende belangrijke parameters van het grondwater gebruikt voor de kolom- en de schudexperimenten.

Parameter	Grondwater
pH	3.3
Redoxpotentiaal	+460 mV
EC (geleidbaarheid)	0.70 mS/cm

De pH is erg laag en het is de vraag of een dergelijk zuur milieu de groei van sulfaatreducerders niet teveel zal remmen. Ook de redoxpotentiaal is zeer ongunstig. Bij een dergelijk aëroob milieu (hoge redoxpotentiaal) zijn sulfaatreducerende bacteriën niet actief en is bovendien (zink)sulfide niet stabiel. Er moeten dus hoe dan ook maatregelen genomen worden om deze potentiaal omlaag te brengen en te houden. Zowel het lage gehalte aan organische stof in de bodem als de hoge redoxtoestand van het grondwater dwingen dus tot het toevoegen van een organisch substraat aan het grondwater om groei van sulfaatreducerende bacteriën mogelijk te maken.

3.3 EINDCONCLUSIE T.A.V. GROND EN GRONDWATER ANALYSES

De analyse resultaten laten zien dat we niet te maken hebben met een verontreinigde bodem maar met sterk verontreinigd grondwater met zink. Aangezien de grond daarnaast weinig adsorptiecapaciteit heeft kan geconcludeerd worden dat we te maken hebben met een erg mobiele zinkverontreiniging. De milieuomstandigheden zijn niet geschikt om *in-situ* metaal precipitatie (ISMP) m.b.v. sulfide spontaan plaats te laten vinden aangezien het grondwater aëroob is.

4 RESULTATEN EN DISCUSSIE SCHUDEXPERIMENTEN

De resultaten van de zink-, zwavel-, redox- en pH-analyses staan per experiment grafisch weergegeven in bijlage 1. In tabel 4.1 wordt een totaal overzicht gegeven van alle experimenten waarin aangegeven is of er wel of geen sprake is geweest van sulfaatreductie en/of zinksulfide precipitatie. Hierna worden per fase de belangrijkste resultaten per serie besproken.

Tabel 4.1 Totaal overzicht van de schudexperimenten in fase 1 en 2 waar wel of geen zinksulfide precipitatie is opgetreden ((+) wel biologische sulfaatreductie opgetreden; (+/-) geen zekerheid omtrent het optreden van biologische sulfaatreductie; (-) geen biologische sulfaatreductie opgetreden)

		Fase 1	Fase 2	
			nutriënten	SRB en nutriënten
Serie Blanco				
1		-	-	-
2	(+Na ₂ SO ₄)	-	-	-
3	(+Na ₂ S)	-	-	-
Serie Melasse				
4	0.2 g/L	-	-	-
5	1 g/L	-	+	+
6	5 g/L	-	-	+
7	25 g/L	-	-	-
8	125 g/L	-	-	-
Serie Melasse + Na₂SO₄				
9	1 g/L	-	+	+
10	5 g/L	-	-	-
11	25 g/L	-	-	-
12	125 g/L	-	-	-
Serie Melasse + Na₂S				
13	1 g/L	-	+	+
14	5 g/L	-	-	-
15	25 g/L	-	-	-
16	125 g/L	-	-	-
Serie Melasse + NPK				
17	1 g/L (+N)	-	+	+
18	1 g/L (+NP)	-	+	+
19	1 g/L (+NPK)	-	+	+
20	5 g/L (+N)	-	-	-
21	5 g/L (+NP)	-	-	+
22	5 g/L (+NPK)	-	+	+
23	25 g/L (+N)	+	-	-
24	25 g/L (+NP)	-	-	-
25	25 g/L (+NPK)	-	-	-
Serie Melasse + loog				
26	1 g/L	-	-	+/-
27	5 g/L	-	+	+
28	25 g/L	-	-	-
Serie Ethanol				
29		-	+	+
30	(+ Na ₂ SO ₄)	-	+/-	+
31	(+ Na ₂ SO ₄ + loog)	-	+	+
Serie Lactaat				
32		-	-	-
33	(+Na ₂ SO ₄)	-	+	-
34	(+ Na ₂ SO ₄ + loog)	+/-	+	+

4.1 FASE 1

Serie Blanco (Experiment 1 t/m 3)

In de serie blanco treedt geen biologische sulfaatreductie op. In Experiment 1 en 2 blijven de concentratie S, de pH en de redoxtoestand nagenoeg gelijk aan de initiële waarden. De lichte daling in de zinkconcentraties moet toegeschreven worden aan adsorptie aan de fles en/of de dop. Experiment 3 geeft tussen $t = 0$ en $t = 14$ een gelijktijdige stijging van de concentratie Zn en van de redoxtoestand te zien, terwijl zowel de concentraties S en Fe en de pH dalen.

Serie Melasse (4 t/m 8)

In de Serie Melasse treedt in fase 1 geen sulfaatreductie op. In alle schudflessen blijft de zwavelconcentratie nagenoeg gelijk aan de initiële concentratie. Sterke verlaging van de redoxtoestand in beide duplo's vindt alleen plaats in 7 en 8. In de betreffende schudflessen wordt daardoor ook een verhoogde en gedurende Fase 1 oplopende ijzerconcentratie gevonden. De redoxtoestand is in deze proeven vanaf $t = 0$ reeds verlaagd. Blijkbaar resulteren dergelijke hoge melasse-addities direct in een verlaging van de redoxpotentiaal. Verdere daling van de redoxtoestand vindt niet plaats. Experiment 4, 5 en 6 en de duplo van 7 laten een daling van de concentratie Zn zien terwijl de pH in deze flessen licht stijgt (waarschijnlijk door bicarbonaatproductie als gevolg van microbiële activiteit). Exp. 8 geeft een lichte stijging van de concentratie Zn te zien terwijl de pH licht daalt. Deze processen kunnen er op duiden dat Zn adsorbeert aan grond, glas, microorganismen enzovoorts. H^+ concurreert met zink om deze adsorptieplaatsen.

Serie Melasse + Na_2SO_4 (9 t/m 12)

Wanneer men de resultaten van de Serie Melasse vergelijkt met de resultaten van de Serie Melasse + Na_2SO_4 , valt de gelijkenis tussen de resultaten bij gelijke melasse-additie direct op. De verklaringen voor de opgetreden processen zijn waarschijnlijk dan ook dezelfde. Extra sulfaatadditie alleen heeft in dit tijdstraject dus geen effect.

Het feit dat in Exp. 10 beide duplo's een verlaagde redoxpotentiaal laten zien en in 6 dit alleen in van de duplo's te zien is, kan er op duiden dat in Exp. 6 teveel permeatie van zuurstof heeft opgetreden door een slecht afsluitende dop.

Serie Melasse + Na_2S (13 t/m 16)

In alle experimenten vindt, net als in 3 (de blanco die voor deze serie is meegenomen), tussen $t = 0$ en $t = 14$ een sterke afname plaats van de concentratie S. In Exp. 13 gebeurt dat terwijl (ook net als in 3) de pH daalt en de redox stijgt, maar in 14 t/m 16 blijft de redoxtoestand verlaagd (als gevolg van de hogere melasse addities). Dit heeft tot gevolg dat in Nr. 13 de zinkconcentratie na $t = 14$ weer verhoogd wordt, terwijl deze in 14 t/m 16 laag blijft door zinksulfideprecipitatie. In Exp. 14 en 15 wordt dan ook de interventiewaarde voor zink in grondwater bereikt.

Het lijkt er dus op dat extra zwaveladditie in de vorm van Na_2S duurzame zinksulfideprecipitatie kan bewerkstelligen doordat eerst "geforceerd" zinksulfiden worden gevormd welke vervolgens door een (door hogere melasse-additie en voor een kleiner deel door bacteriële activiteit) verlaagde redoxtoestand niet meer in oplossing gaan. Van biologische sulfaatreductie is in deze serie geen sprake. Biologische sulfaatreductie zou gepaard gaan met verder verlaagde zwavelconcentraties en verhoging van de pH.

Het feit dat de initiële zwavelconcentratie zoveel varieert tussen de verschillende proeven is het gevolg van de wisselende zuiverheid van de Na_2S -kristallen die gebruikt zijn voor het maken van de oplossingen.

Serie Melasse + NPK (17 t/m 25)

De resultaten van experimenten 17, 18 en 19 zijn onderling sterk vergelijkbaar en op hun beurt weer sterk gelijkend op de resultaten van de experimenten met gelijke melassegehalten in de series Melasse en Melasse + Na₂SO₄ (Nr. 5 en 9). Dat betekent dat bij deze melasse-additie zowel extra N-, P- als K-additie geen invloed heeft op de bacteriële activiteit. Evenzo zijn de resultaten van 20 t/m 22 onderling vrijwel identiek en vergelijkbaar met de resultaten van Exp. 6 en 10. De grotere pH-stijging en de sterkere daling in de zinkconcentratie die daar waarschijnlijk het gevolg van is zijn bij deze melasse-additie zijn wel opvallend: de reductie bedraagt steeds ongeveer 75%. Het DOC-verbruik lijkt ook hoger te liggen dan in 6 en 10, wat de sterkere pH-stijging weer verklaart. Het is onwaarschijnlijk dat in deze proeven de extra nutriëntenadditie wel effect heeft, gezien de hogere melassegift.

Exp. 23 laat vanaf t = 28 voor beide duplo's gelijktijdige afname in de zwavel- en zinkconcentratie zien. Er is hier dus hoogstwaarschijnlijk sprake van biologische sulfaatreductie. In beide duplo's wordt de interventiewaarde voor zink in grondwater bereikt. De redoxpotentiaal is gedurende de gehele fase sterk verlaagd (+/- 0 mV) en de pH stijgt tot boven pH = 6. Het DOC-verbruik is echter nauwelijks hoger dan in 7 en 11 (de parallelexperimenten in de series Melasse en Melasse + Na₂SO₄).

In 24 en 25 blijven ondanks de extra P- en K-additie de pH laag en de redoxpotentiaal hoog en zijn de O₂-concentraties op t = 112 ook hoger. Biologische sulfaatreductie blijft dan ook achterwege. De reden voor het verschil in resultaten tussen 23 enerzijds en 24 en 25 anderzijds is onduidelijk, temeer omdat er weinig verschil is in DOC-verbruik.

Serie Melasse + loog (26 t/m 28)

Aanloggen van de oplossingen leidt tot een directe en sterke afname van de concentratie zink in alle schudflessen van deze serie, door vorming van ZnO(s). In Exp. 26 en 27 blijft de zinkconcentratie gedurende geheel Fase 1 verlaagd, terwijl de zinkconcentratie in experiment 28 weer verhoogd wordt. Dit houdt direct verband met de pH in de schudflessen: in 26 en 27 blijft de pH gehandhaafd op hogere waarden, terwijl de pH in Exp. 28 na de eerste aanloging op t = 0 weer terugzakt naar waarden beneden pH = 5, waardoor ZnO(s) weer in oplossing gaat. De oorzaak van deze pH-verlaging is dat de toegediende melasse een pH-bufferende werking heeft, die sterker is naarmate meer melasse is toegediend. Voor het bereiken van een pH 7-7.5 was voor experiment 28 dan ook meer NaOH nodig dan voor 26 en 27. De bufferwerking is dermate traag dat bij het aanloggen van de oplossingen na het toedienen van een bepaalde hoeveelheid NaOH wel een constante pH tussen pH = 7 en pH = 7.5 werd bereikt, maar na een bepaalde tijd toch weer een pH-verlaging werd geconstateerd.

In alle schudflessen van deze serie blijft de zwavelconcentratie vrijwel constant. Sulfaatreductie is dus niet opgetreden. Vergelijking van de resultaten van deze serie met voorgaande series leert dat aanloging van de schudflessen nauwelijks leidt tot hoger DOC-verbruik. Wel worden er iets lagere redoxwaarden bereikt. Te zien is ook dat bij lagere melasse-addities (26) de initiële redoxwaarden +/- 250 mV lager zijn dan de initiële redoxwaarden van de niet-aangeloogde equivalenten van dit experiment (5, 9, 17, 18 en 19). Dit heeft te maken met het feit dat veel redoxovergangen pH-afhankelijk zijn omdat het H⁺-ion meedoet in de reacties. Hierdoor verandert de redoxpotentiaal van het systeem ook.

Serie Ethanol (29 t/m 31)

Het gebruik van ethanol als koolstofbron in plaats van melasse kan in Fase 1 geen sulfaatreductie bewerkstelligen. Alleen in 31 daalt de redoxpotentiaal fors tot beneden de 100 mV, in Exp. 29 en 30

daalt de potentiaal niet verder dan ongeveer 300 mV. De initiële redoxtoestand in 31 is ook +/- 200 mV lager dan van 29 en 30, wat weer toe te schrijven is aan de pH-afhankelijkheid van veel redoxreacties. In alle schudflessen blijft de zwavelconcentratie op het initiële niveau. In de experimenten 29 en 30 daalt de zinkconcentratie wel behoorlijk (+/- 50%), waarschijnlijk als gevolg van allerlei adsorptieprocessen. In 31 is de zinkconcentratie sterk verlaagd door de vorming van ZnO(s).

Wanneer men het DOC-verloop van de proeven van deze serie onderling vergelijkt, kan men concluderen dat toediening van extra sulfaat en aanloging niet hebben geleid tot een hoger substraatverbruik.

Serie Lactaat (32 t/m 34)

Gebruik van lactaat als koolstofbron heeft tot gevolg dat de initiële pH van het medium verlaagd wordt tot minder dan 3 in de experimenten 32 en 33. Ondanks het zure milieu wordt het substraat toch grotendeels verbruikt, wat echter niet resulteert in een sterk verlaagde redoxpotentiaal: de potentiaal daalt niet verder dan ongeveer 400 mV. In Exp. 34 vindt geen sneller substraatverbruik plaats maar de potentiaal daalt toch veel sterker, namelijk tot ongeveer 0 mV. De initiële redoxtoestand is dan ook ongeveer 200 mV lager dan in 32 en 33. Dit alles heeft tot gevolg dat in 32 en 33 geen veranderingen zijn waar te nemen in de concentraties Zn en S. In experiment 34 zijn de zinkconcentraties vanaf $t = 0$ reeds sterk verlaagd door vorming van ZnO(s). Tussen $t = 56$ en $t = 112$ (einde van fase 1) vindt in de duplo van experiment 34 verlagings van de zwavelconcentratie plaats. Hier is waarschijnlijk sprake van biologische sulfaatreductie.

4.2 FASE 2

Serie Blanco

De verschillende proeven van de serie Blanco vertonen min of meer hetzelfde patroon: pH en redoxpotentiaal blijven gedurende geheel Fase 2 constant en gelijk aan de eindwaarden van Fase 1. Op $t = 129$ zijn kleine toenames te zien in de concentratie S, welke het gevolg zijn van de extra S-gift door de additie van de nutriëntenoplossing en het slib. De concentratie S blijft verder gedurende de gehele fase redelijk constant, wat er op duidt dat zonder additie van een organisch substraat geen sulfaatreductie kan plaatsvinden, ook niet als er bacteriën toegediend worden. In de geënte duplo's van ieder experiment is een forse reductie van de zinkconcentratie waarneembaar, wat waarschijnlijk het gevolg is van adsorptie van zink aan bestanddelen van het sulfaatreducerend slib.

Serie Melasse

Toediening van het sulfaatreducerend slib en/of de voedingsoplossing leidt in experiment 5 in beide duplo's en in experiment 6 in de geënte duplo tot biologische sulfaatreductie en zinkprecipitatie. De redoxtoestand van de geënte schudflessen van deze proeven bereikt een waarde van minder dan 100 mV, de niet geënte schudflessen bereiken waarden van -100 tot -200 mV, al worden deze waarden niet gehandhaafd. De O₂-concentraties zijn in deze flessen (veel) hoger dan in de schudflessen waarin in Fase 1 biologische sulfaatreductie optrad. In alle schudflessen met hogere melasse-addities wordt in tegenstelling tot experiment 4 t/m 6 geen sterke daling van de redoxpotentiaal meer behaald: in experiment 7 en 8 was de potentiaal na Fase 1 reeds behoorlijk verlaagd en verdere sterke redoxverlagings treedt niet op. De zwavelconcentratie blijft in deze proeven constant. In experiment 4 worden in beide duplo's wel zeer lage concentraties Zn bereikt (<1mg/L),

wat hier waarschijnlijk toegeschreven kan worden aan de vorming van ZnO(s), aangezien de pH in beide duplo's fors stijgt (tot boven pH = 6).

De enigszins verhoogde zwavelconcentraties in Fase 2 in de verschillende proeven ten opzichte van Fase 1 zijn het gevolg van de aanvulling van het melasse-gehalte voor aanvang van Fase 2. Dit geldt ook voor de volgende series met melasse als substraat.

Serie Melasse + Na₂SO₄

Alleen in experiment 9 (de laagste melasse-additie van deze serie) vindt biologische sulfaatreductie plaats. In de geënte schudfles daalde de redox tot onder 100 mV, in de niet geënte schudfles tijdelijk tot onder -100 mV. De pH stijgt in beide flessen tot ongeveer 6. Ook in experiment 10 daalt de redoxpotentiaal in Fase 2 nog behoorlijk ten opzichte van Fase 1 (namelijk tot ongeveer 0 mV) en worden zelfs veel lagere O₂-concentraties bereikt dan in experiment 9 maar sulfaatreductie blijft toch achterwege. In experiment 11 en 12 wordt de redoxpotentiaal ten opzichte van Fase 1 niet meer verlaagd en blijven dus hoger dan 100 mV. Zink- en zwavelconcentraties worden in experiment 10 t/m 12 niet verlaagd.

Serie Melasse + Na₂S

In experiment 14, 15 en 16 kan de additie van slib en/of voedingsoplossing geen verdere daling van de redoxpotentiaal bewerkstelligen. In experiment 15 en 16 is zelfs een (kleine) stijging opgetreden die net voldoende lijkt te zijn om de in Fase 1 gevormde zinksulfiden weer in oplossing te laten gaan. Er vindt in proeven 14 t/m 16 geen afname plaats in de zwavelconcentraties en tevens vrijwel geen pH-stijging. Er heeft dus geen biologische sulfaatreductie plaatsgevonden. De sterke afname in de zinkconcentratie tussen t = 171 en t = 199 in duplo 2 van experiment 15 moet dan verklaard worden door te veronderstellen dat ijzersulfiden worden omgezet in zinksulfiden (met als drijvende kracht de dalende redoxpotentiaal in dit tijdstraject).

In experiment 13, waar tijdens Fase 1 de redoxpotentiaal sterk gestegen was, wordt deze potentiaal door de toegenomen bacteriële activiteit als gevolg van de additie van slib en/of voedingsoplossing sterk verlaagd. Tevens vindt, met name in duplo 2 maar in mindere mate ook in duplo 1, een aanzienlijke pH-stijging plaats en een daling van de zink- en zwavelconcentratie zodat aannemelijk is dat biologische sulfaatreductie optrad. In beide duplo's wordt de interventiewaarde voor zink in grondwater bereikt.

Serie Melasse + NPK

In experiment 17, 18 en 19 wordt in alle schudflessen biologische sulfaatreductie bereikt: te zien is dat de tijdens Fase 1 verhoogd gebleven redoxpotentiaal daalt tot < 100 mV, de zwavelconcentratie sterk terugloopt, de zinkconcentratie de interventiewaarde bereikt en de pH sterk oploopt van +/- 4.5 tot > 6.

Ook in duplo 1 van experiment 20 en duplo 2 van experiment 21 en 22 treedt biologische sulfaatreductie op. Het is onduidelijk waarom sulfaatreductie in de overige duplo's van deze proeven achterwege blijft. Mogelijk was de tijdsduur voor deze schudflessen nog te kort.

De reeds in Fase 1 sterk verlaagde redoxpotentiaal wordt min of meer gehandhaafd en in duplo 2 van experiment 20 en 21 zelfs nog aanzienlijk verder verlaagd. De pH neemt in alle schudflessen van experiment 20 t/m 22 toe met +/- 1-1.5 eenheid.

In experiment 23, 24 en 25 vindt geen biologische sulfaatreductie (meer) plaats. In experiment 23 blijft zink in beide duplo's wel grotendeels geprecipiteerd als ZnS. Alleen in experiment 25 wordt de redoxpotentiaal gedurende Fase 2 verder verlaagd maar deze blijft over de gehele fase genomen

waarschijnlijk toch te hoog om sulfaatreducerende bacteriën te activeren. De pH-stijging is in de proeven 23 t/m 25 geringer dan in de andere proeven van deze serie.

Serie Melasse + loog

In experiment 26 daalt in de geënte schudfles de redoxpotentiaal tijdelijk tot onder de 0 mV en de zwavelconcentratie lijkt in deze duplo ook tijdelijk te dalen als gevolg van reductie en precipitatie. De zinkconcentratie blijft zeer laag, wat waarschijnlijk echter weer het gevolg is van ZnO(s)-precipitatie.

In experiment 27 treedt in beide duplo's biologische sulfaatreductie op waardoor de zinkconcentratie uiteindelijk nog verder verlaagd wordt dan in Fase 1 al het geval was en wordt de interventiewaarde bereikt. Ook de ijzerconcentratie wordt in beide duplo's sterk verlaagd door sulfideprecipitatie. De redox in de flessen blijft op hetzelfde niveau gehandhaafd als na afloop van Fase 1, namelijk ongeveer 0 mV.

Hoewel in experiment 28 de redoxpotentiaal sterk verlaagd blijft (lager dan 100 mV), wordt geen sulfaatreductie bewerkstelligd. De zinkconcentraties worden verhoogd, waarschijnlijk door de over het algemeen dalende pH in Fase 2, waardoor ZnO(s) in oplossing komt. Ijzerconcentraties blijven sterk verhoogd.

Serie Ethanol

De redoxpotentiaal daalt in de flessen van experiment 29 en 30 nog wat verder. Er treedt nu wel in alle proeven biologische sulfaatreductie op. Op duplo 1 van experiment 30 na wordt in alle flessen de interventiewaarde voor zink bereikt. Voor duplo 1 van experiment 30 zou dit waarschijnlijk nog slechts een kwestie van tijd zijn. Ook de zwavelconcentraties worden zeer sterk gereduceerd, behoudens dezelfde uitzondering. De pH vertoont in experiment 29 en 30 een lichte stijging. De verschillende addities in experiment 30 en 31 ten opzichte van experiment 29 lijken weinig extra effect te sorteren.

De ijzerconcentraties worden in experiment 29 en 30 nog wat verhoogd, wat er op duidt dat waarschijnlijk geen ijzersulfideprecipitatie heeft opgetreden. Dit wordt bevestigd door de visuele waarnemingen: in experiment 29 en 30 is geen duidelijke zwartkleuring van de flesinhoud geconstateerd. Dit zou kunnen betekenen dat eerst zink en daarna pas ijzer als sulfide precipiteert. In experiment 31 is wel in beide schudflessen een zeer diepe zwartkleuring opgetreden (zie ook figuur 6.1). De ijzerconcentraties blijven in deze fase dan ook laag. In Fase 1 was het zink al voor het grootste gedeelte uit de oplossing, waardoor het sulfide vervolgens kan neerslaan met het aanwezige ijzer.

Serie Lactaat

De in Fase 1 redelijk verhoogd gebleven redoxpotentiaal in experiment 32 en 33 wordt nu verder verlaagd. De potentiaal bereikt echter te laat voldoende lage waarden om voor het einde van het experiment door middel van sulfaatreductie de interventiewaarde voor zink te bereiken, hoewel in dit in duplo 1 van experiment 33 wel gebeurt. De pH stijgt in experiment 32 en 33 behoorlijk fors door de toegenomen bacteriële activiteit maar blijft misschien toch te laag om sulfaatreducerders te activeren.

Extra sulfaatadditie heeft ook in deze serie geen effect.

De ijzerconcentraties worden in experiment 32 en 33 verder verhoogd door de verlaagde redoxpotentiaal. Ijzersulfideprecipitatie heeft niet opgetreden en de schudflessen van deze proeven vertoonden geen zwartkleuring. Dit in tegenstelling tot de schudflessen van experiment 34, welke zeer donker zwart gekleurd werden. De ijzerconcentraties in deze flessen bleven dan ook sterk verlaagd. In experiment 34 blijft de zinkconcentratie onder de interventiewaarde.

4.3 CONCLUSIES SCHUDEXPERIMENT

Uit het schudexperiment kunnen de volgende conclusies getrokken worden:

- Melassetoediening alleen (zonder enting of voedingsoplossing) heeft geen biologische sulfaatreductie bewerkstelligd.
- Extra sulfaatadditie heeft in geen van de experimenten een duidelijk effect gesorteerd. Sulfaatreductie verloopt er niet sneller of vollediger door.
- Na₂S-additie zonder enting of voedingsoplossing kan de zinkconcentratie reduceren tot onder de interventiewaarde, maar initieert geen biologische sulfaatreductie.
- NPK-additie heeft met melasse als substraat geen duidelijk effect. Melasse bevat blijkbaar voldoende beschikbaar NPK.
- Aanloging leidt evenmin tot duidelijke stimulatie van de biologische sulfaatreductie met melasse als substraat. Met ethanol en lactaat als substraat is dit wel het geval.
- Het feit dat in Fase 1 in een aantal flessen biologische sulfaatreductie wordt bereikt duidt op de aanwezigheid van sulfaatreducerende bacteriën in de bodem. Zij worden zonder toediening van voedingsoplossing echter slechts sporadisch geactiveerd doordat waarschijnlijk bepaalde voedingsstoffen (andere dan NPK) niet in voldoende mate aanwezig zijn.
- Toediening van de voedingsoplossing is in veel gevallen voldoende om biologische sulfaatreductie alsnog te bewerkstelligen. Misschien is de oorzaak hiervan de verder verlaagde redoxpotentiaal door de toegenomen bacteriële activiteit, maar het is ook mogelijk dat bepaalde bestanddelen van de voedingsoplossing de activering van de sulfaatreducerders versnellen. Het bevestigt in ieder geval weer dat in de gebruikte grond toch sulfaatreducerende bacteriën aanwezig zijn. Enting door toediening van sulfaatreducerend slib kan de reductie stimuleren, maar dit gebeurt niet altijd;
- In de flessen waarin biologische sulfaatreductie werd bereikt daalde de redoxpotentiaal meestal tot minder dan ongeveer 100 mV. Andersom geldt ook dat in de meeste schudflessen waarin de redox blijvend daalde tot onder 100 mV, biologische sulfaatreductie optrad. De zuurstofconcentratie lijkt een minder goede maat om biologische sulfaatreductie te voorspellen;
- Bij de hogere melasseconcentraties (25 g/L en 125 g/L) wordt geen biologische sulfaatreductie bereikt. Vaak blijft bij deze melasse-addities de redoxpotentiaal hoger dan 100 mV, vooral bij de allerhoogste additie. Wellicht heeft een hoge melasse concentratie zelfs een toxische werking op bacteriën. Een uitzondering is experiment 23, waarin in Fase 1 reeds sulfaatreductie plaatsvond.
- Melasse is als substraat minder geschikt dan ethanol. Melasse lijkt niet minder geschikt dan lactaat, tenzij het medium aangelooft wordt. Dan zijn de prestaties van lactaat duidelijk beter.

4.4 OPMERKINGEN

Bij het schudexperiment zijn nog enkele kritische opmerkingen te plaatsen. De eerste betreft de uitgevoerde redoxmetingen. Bij aanvang van het experiment werd aangenomen dat in de flessen, met aluminium dop en siliconen afsluitschijf, permeatie van zuurstof op een voldoende laag niveau zou zijn, zodat de resultaten er nauwelijks door beïnvloed zouden worden. Sommige resultaten doen echter toch permeatie vermoeden. Bovendien is onzeker in hoeverre de stikstofoverdruk tijdens de bemonstering van de schudflessen inlaat van zuurstof heeft voorkomen. Sommige resultaten van de redoxmetingen doen twijfelen aan de effectiviteit ervan. Het is in ieder geval altijd beter dergelijke schudexperimenten in anaërobe kasten (glove-boxen) uit te voeren.

Het is onzeker wat voor invloed het schudden zelf heeft op de activiteit van de sulfaatreducerende bacteriën. Een andere belangrijke invloedsfactor op de activiteit van sulfaatreducerende bacteriën is

de temperatuur. In de geconditioneerde ruimte heerste een constante temperatuur van 20°C. Een normale waarde voor grondwater is circa 10°C. Men moet dus bedenken dat in de praktijk de activatie van de sulfaatreducerders langer kan duren.



Figuur 4.1. Verschillende mate van zwartkleuring in de schudflessen, naast een blanco. De middelste fles behoort tot de serie Melasse + Na₂S, de rechter fles tot de Serie Lactaat. Waarschijnlijk belemmert melasse in de oplossing een zeer diepe zwartkleuring. Alleen in de Serie Ethanol en de Serie Lactaat werd de diep zwarte kleur waargenomen. Deze oplossingen waren initeel ook veel helderder. Melasse-oplossingen zijn namelijk troebel.

5 RESULTATEN EN DISCUSSIE KOLOMEXPERIMENTEN

De kolomexperimenten zijn te verdelen in vier perioden van toevoegingen, zoals in hoofdstuk 2 Materiaal en methoden is beschreven:

- Periode 1: infiltratie van glucose
- Periode 2: infiltratie van melasse
- Periode 3: stimulering van het reductieproces middels sulfide toevoeging of enting met slib dat sulfaat reducerende bacteriën bevat.
- Periode 4: bepaling van de (ir)reversibiliteit van zink precipitatie

De resultaten worden per periode beschreven voor alle drie kolommen.

5.1 PERIODE 1: INFILTRATIE VAN GLUCOSE

Tijdens periode 1 zijn in eerste instantie alle drie kolommen gepercoleerd met een glucose oplossing. Figuren 5.1 t/m 5.4 geven het verloop aan van respectievelijk DOC, redoxpotentiaal, pH en EC gedurende Periode 1 en Periode 2. Het algemene beeld gedurende Periode 1, is een snelle afname van TOC in het effluent van ongeveer 50%, wat duidt op de aanwezigheid van een aanzienlijke bacteriële activiteit. De redoxpotentiaal neemt door het zuurstofverbruik in Periode 1 in alledrie de kolommen af tot minder dan -200 mV en de pH vertoont, gezien over de gehele periode, door de microbiële activiteit een lichte stijging met een tijdelijke piek bij Kolom 1 en 3. De verklaring voor het feit dat de daling van de redoxpotentiaal bij Kolom 2 zoveel later optreedt dan bij kolommen 1 en 3 moet waarschijnlijk gezocht worden in verschillen in de directe omgeving van de redox elektroden wat betreft de pakking van de bodem. Vlak voor aanvang van de melassetoediening is begonnen met het meten van de geleidbaarheid (figuur 5.4).

Figuren 5.5 t/m 5.7 geven het verloop weer van de elementen Zn, S en Fe gedurende Periode 1 en 2. De allereerste zinkmetingen geven lage waarden, wat waarschijnlijk het resultaat is van adsorptieprocessen aan kolom, bodemmateriaal en slangetjes tijdens de evenwichtsinstelling voorafgaand aan Periode 1. De concentraties nemen vervolgens toe tot influentwaarden. Daarna is een forse tijdelijke reductie waar te nemen die mogelijk veroorzaakt wordt door vorming van zinkoxiden of de binding van zink aan de bacteriën. Vervolgens stijgen de concentraties weer tot boven de influentwaarden, wat erop duidt dat eerder uit de oplossing verwijderd zink weer opgelost wordt.

De zwavelconcentraties in het effluent zijn gedurende het grootste deel van Periode 1 gelijk aan de influentconcentraties. De verhoging in de concentraties tussen 5 en 20 dagen kan veroorzaakt zijn door het in oplossing komen van zwavelhoudende ijzermineralen als gevolg van de dalende redoxpotentiaal. Dat ijzermineralen oplossen onder invloed van de dalende redox is goed te zien in figuur 5.7, welke een sterk stijgende ijzerconcentratie in de effluenten laat zien. Gezien het feit dat de zwavelconcentraties in het effluent uiteindelijk gelijk zijn aan de influentconcentraties en de zink- en ijzerconcentraties hoog zijn, is sulfaatreductie in deze periode niet opgetreden.

5.2 PERIODE 2: INFILTRATIE VAN MELASSE

Na 50 dagen geven alle kolommen hetzelfde beeld zodat gestart kan worden met de toevoeging van melasse aan kolom 1 en melasse met extra sulfaat aan kolom 3. Kolom 2 blijft ongewijzigd. Het verloop van de TOC laat zien dat het glucoseverbruik in Kolom 2 op hetzelfde niveau gehandhaaft blijft (ongeveer 50% substraatverbruik). De melasse wordt direct veel verbruikt (ongeveer 30%

substraatverbruik in het begin van de melassetoediening, na adaptatie aan het substraat zelfs 40-60% substraatverbruik).

De redoxpotentiaal vertoont in Periode 2 over het algemeen een stabilisatie op een laag niveau, met uitzondering van Kolom 1 die vanaf $t = 80-85$ dagen een stijging van de potentiaal laat zien die in Periode 2 niet meer ongedaan gemaakt wordt. De oorzaak van deze plotselinge stijging van de potentiaal is onduidelijk. Op $t = 90$ dagen is de redoxelectrode van Kolom 3 tijdelijk verwijderd voor een tussentijdse controle ijking. Er werd gevreesd dat door de melassetoediening de elektroden vuil zouden worden en niet meer nauwkeurig zouden meten. Ijking van de electrode in een Zobell-oplossing bewees het tegendeel en de electrode werd teruggeplaatst in de kolom. Het verwijderen van de electrode resulteerde in een kortstondige toename van de gemeten redoxpotentiaal zoals te zien is bij (d) in figuur 5.3.

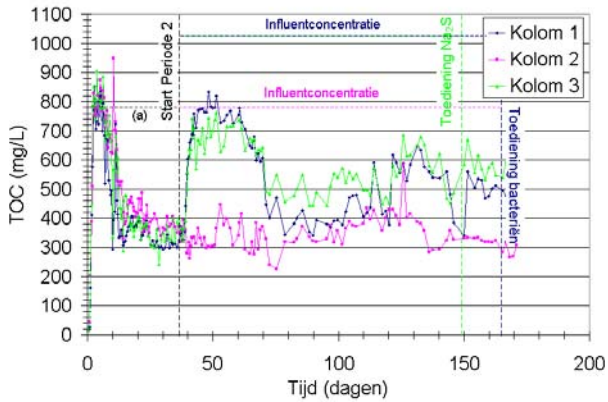
De verschillende aanpassingen van de pompsnelheid in deze periode hebben geen duidelijk effect gehad op de redoxpotentiaal.

Toediening van melasse aan Kolom 1 en 3 heeft een forse pH-stijging tot boven $\text{pH} = 6$ tot gevolg, welke veroorzaakt wordt door de hogere pH van het influent en de bacteriële activiteit. De pH van Kolom 2 blijft lager en bereikt waarden van rondom $\text{pH} = 4$, wat een lichte verhoging is die toegeschreven moet worden aan de bacteriële activiteit. Na $t \approx 110$ is een behoorlijke pH daling van ongeveer één eenheid te zien in alle kolommen. De aard van deze daling is onduidelijk. Het feit dat de daling in alle kolommen te zien is, kan erop duiden dat de verhoging van de pompsnelheid op $t = 114$ de oorzaak is. Verhoging van de stroomsnelheid betekent dat bacteriële activiteit minder lang de samenstelling van het grondwater kan beïnvloeden, waardoor de pH minder verhoogd wordt.

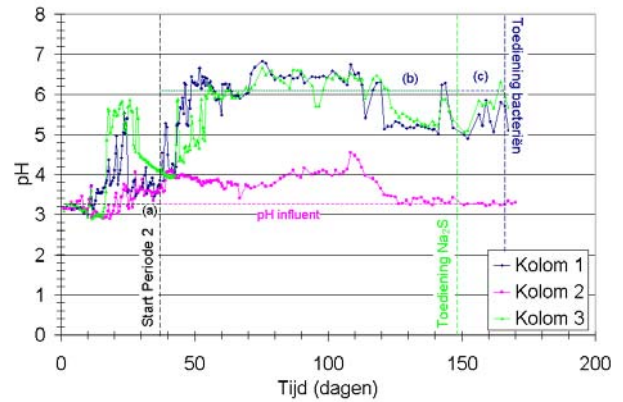
Toediening van melasse zorgt voor een stijging van de EC van ongeveer 70%. Toediening van melasse met de extra zwaveladditie zorgt voor een stijging van de EC van ongeveer 200%.

Direct na de toediening van melasse daalt de concentratie aan zink in het effluent van Kolom 1 en 3 fors tot ongeveer 50% van de influentconcentratie. De oorzaak hiervan moet gezien de pH-stijging na de melassetoediening gezocht worden in de vorming van zinkoxiden. In Kolom 2 (waarin de pH veel minder stijgt) blijft de zinkconcentratie hoger dan de influentconcentratie. Er spoelt hier dus eerder vastgelegd zink uit. De zinkconcentratie in het effluent van Kolom 1 vertoont over de gehele periode een langzame stijging tot de influentconcentratie, waarschijnlijk doordat steeds minder ZnO(s) gevormd wordt. De zinkconcentratie in het effluent van Kolom 3 blijft sterk verlaagd tot $t \approx 125$, vanaf wanneer een sterke stijging wordt ingezet. Hoewel dit moment vrijwel exact overeenkomt met de reductie van de Na_2SO_4 -additie aan Kolom 3, is de genoemde pH-verlaging in dit tijdstraject waarschijnlijk de oorzaak van de plotselinge toename van de zinkconcentratie. De pH wordt waarschijnlijk verlaagd van een waarde waarbij ZnO(s) gevormd wordt tot een waarde waarbij ZnO(s) (snel) in oplossing komt.

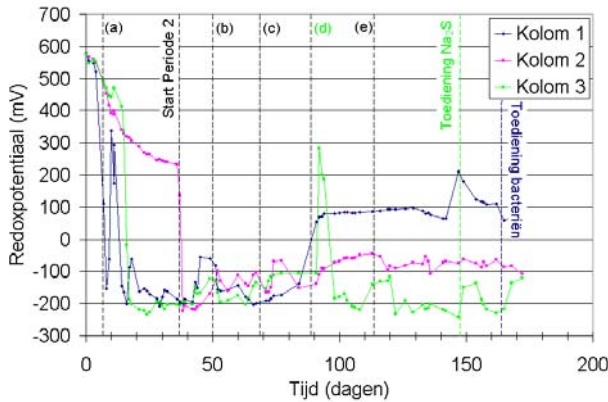
De melassetoediening zorgt voor een zwavelgift van ongeveer 10 mg/L aan het grondwater. De zwavelconcentraties in het effluent van alle kolommen blijven gedurende de gehele periode vrijwel exact gelijk aan de influentconcentraties. Ook in Periode 2 vindt dus geen sulfaatreductie plaats. Ondanks dat geen sulfide gemeten wordt kan dit geconcludeerd worden aangezien er anders zwavel t.g.v. precipitatie uit de oplossing verdwijnt. De ijzerconcentraties blijven gedurende Periode 2 sterk verhoogd ten opzichte van de influentconcentratie. Nog altijd gaan in deze periode dus ijzermineralen in oplossing als gevolg van de verlaagde redoxstoestand.



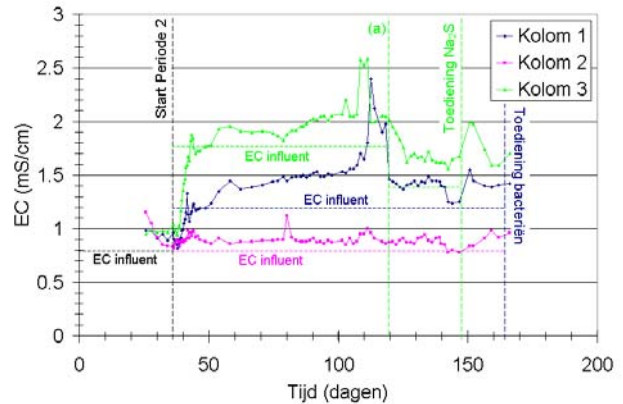
Figuur 5.1. Verloop van het TOC-gehalte van het gedurende Periode 1 en 2. (a) = Influentconcentratie In Periode 1.



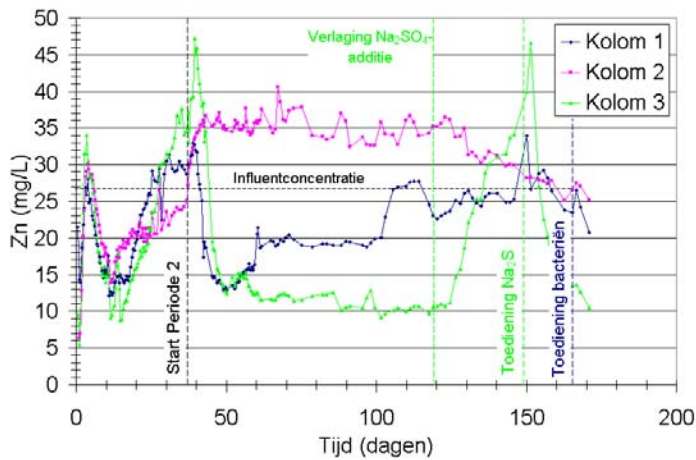
Figuur 5.2. Verloop pH van het effluent gedurende Periode 1 en 2. (a) = pH influent in Periode 1. (b) = pH influent kolom 1 en 3 tot $t = 149$. (c) = pH influent kolom 1



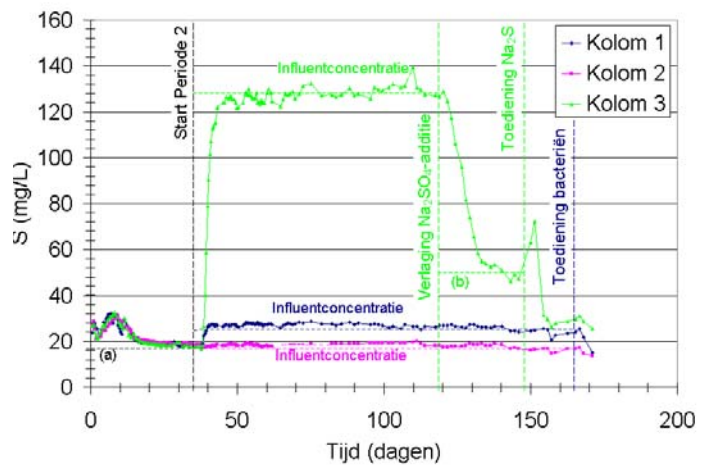
Figuur 5.3. Verloop van de redoxpotentiaal gedurende Periode 1 en 2. (a) = kolommen tijdelijk open (c) = verder verlagen pomp-snelheid. (d) = electrode verwijderd voor controle. (e) = verhogen pompsnelheid



Figuur 5.4. Verloop van de geleidbaarheid van gedurende Periode 1 en 2. (a) = verlaging van Na_2SO_4 -additie.

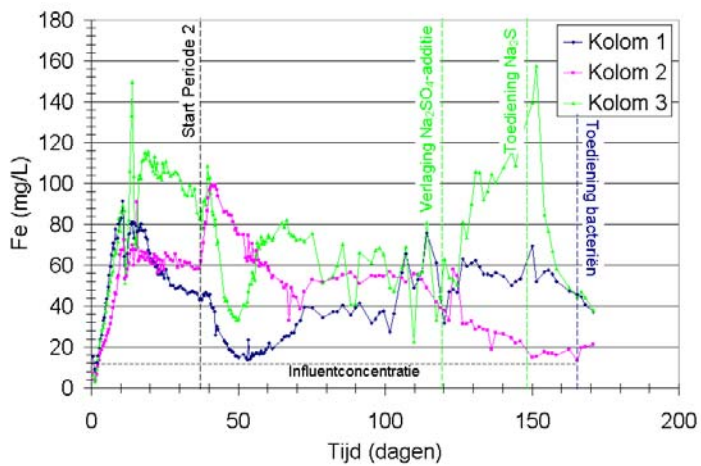


Figuur 5.5. Het verloop van de zinkconcentratie in het effluent gedurende Periode 1 en 2.



Figuur 5.6. Het verloop van de zwavelconcentratie in het effluent gedurende Periode 1 en 2.

(a) = zwavelconcentratie van het influent in Periode 1. (b) = zwavelconcentratie van het influent tussen $t = 120$ en 149 dagen.



Figuur 5.7. Het verloop van de ijzerconcentratie in het effluent gedurende Periode 1 en 2.

5.3 PERIODE 3: STIMULERING VAN HET REDUCTIEPROCES

Tijdens periode 3 is getracht de sulfaatreductie te stimuleren middels het toedienen van slib dat sulfaatreducerende bacteriën (SRB) bevat (kolom 1) en additie van sulfide (kolom 3). De gedachte t.a.v. kolom 3 is dat enige tijd de sulfaat in de melasse na enige tijd ook gereduceerd wordt door SRB. De resultaten van de TOC-, pH-, redox- en EC-metingen tijdens Periode 3 en 4 staan weergegeven in figuren 5.10 t/m 5.13. De resultaten van de Zn-, S- en Fe-metingen tijdens deze perioden staan vermeld in figuren 5.14 t/m 5.17.

Kolom 2: continuering van de glucosetoediening (t = 149 – 245 dagen)

Aan het influent van Kolom 2 werd wederom niets veranderd. Deze kolom wordt in Periode 3 gekarakteriseerd door stabilisatie van de verschillende parameters: zink- en zwavelconcentraties en de pH en de EC blijven over het algemeen gelijk aan de influentwaarden, het substraatverbruik bedraagt steeds ongeveer 50 % van de toegediende organische koolstof en de redoxpotentiaal schommelt rondom de -100 mV. De ijzerconcentratie blijft nog steeds verhoogd ten opzichte van de influentconcentratie door het oplossen van ijzeroxiden. Uit het bovenstaande kan de conclusie getrokken worden dat sulfaatreductie niet plaatsvindt.

Kolom 3: toediening van Na₂S (t = 149-202 dagen)

De gemeten influentconcentraties aan S variëren sterk, namelijk van ±150 mg/L tot ± 400 mg/L. Deze verschillen worden (waarschijnlijk) veroorzaakt door de sterk wisselende zuiverheid van de Na₂S-kristallen die zijn gebruikt. De werkelijke zwavelgift aan het grondwater ligt nog hoger, aangezien reeds voordat de Na₂S-oplossingen op de kolom werden gebracht gevormde sulfideprecipitaten voor de influentmetingen zijn afgefiltreerd.

Indien men rekent met de influentconcentratie van 400 mg/L vrij S (S²⁻ en SO₄²⁻), wordt in de kolom ongeveer 90% van de zwavel geprecipiteerd of vervluchtigd als H₂S. Reductie van sulfaat in de kolom wordt, gezien de trage evenwichtsinstelling van deze overgang, uitgesloten.

De zinkconcentraties in het effluent nemen snel af als gevolg van ZnS(s)-precipitatie en bereiken de interventiewaarde. Figuur 5.17 geeft de resultaten weer van de analyses die zijn uitgevoerd met ICP-MS voor het bepalen van de concentraties lager dan 1 mg/L. De figuur laat zien dat gedurende de Na₂S-additie zinkconcentraties worden bereikt van ongeveer 100 µg/L, zodat een reductie van de zinkconcentratie van ongeveer 99,7 % wordt behaald.

Ook de ijzerconcentratie neemt fors af na de stijging aan het einde van Periode 2, als gevolg van ijzersulfideprecipitatie. Vanaf t = ± 180 dagen neemt de ijzerconcentratie echter abrupt weer toe. Waarschijnlijk is dit een gevolg van de variërende influentconcentraties aan zwavel. De melasse-oplossing die voor dit tijdstip op de kolom was gezet, bevatte slechts ongeveer een derde van de zwavelconcentratie die gemiddeld is gemeten in het effluent.

Het TOC-gehalte in het effluent lijkt wat toe te nemen in deze fase. Het toxische sulfide kan de bacteriële activiteit verminderd hebben. De pH blijft op ongeveer hetzelfde niveau als in Periode 2, ondanks de hoge pH-waarde van het influent. De reden hiervoor is waarschijnlijk dat H₂S, waarvan de vorming in eerste instantie een pH-verhoging veroorzaakt, eerder wordt omgezet in andere sulfideprecipitaten dan dat het vervluchtigt. Bij die omzetting komt H⁺ vrij en daalt de pH.

Ook het redox- en EC-verloop vertonen weinig veranderingen ten opzichte van Periode 2. Figuur 5.8 geeft een weergave van de situatie in de kolomproef tijdens de Na₂S-toediening.

Kolom 3: vervanging van Na₂S door Na₂SO₄ (t = 202-245 dagen)

Gedurende deze fase worden nog lagere zinkconcentraties gemeten in het effluent: de concentratie daalt tot 20 µg/L, waardoor een reductie van meer dan 99,9 % wordt neergezet. Aan de effluentconcentraties aan zwavel is echter te zien dat er geen sulfaatreductie plaatsvindt. De effluentconcentraties zijn zelfs iets hoger dan de influentconcentraties, waar uit op te maken valt dat sulfidemineralen langzaam aan het oplossen zijn. Het betreft hier ijzersulfidemineralen: in figuur 5.16 is te zien dat ijzer in deze fase sneller in oplossing komt. Het vrijgekomen sulfide slaat deels weer neer met zink (en mogelijk andere kationen) tot stabielere metaalsulfiden en spoelt deels uit.

Het is onwaarschijnlijk dat het proces van omzetting van ijzersulfiden in zinksulfiden efficiënter is wat betreft het verwijderen van zink uit de oplossing dan het direct neerslaan van zink met het sulfide dat geleverd wordt door Na₂S. Daarom valt te verwachten dat bij voortzetting van Na₂S-toediening ook dergelijk lage zinkconcentraties bereikt zouden worden.

Kolom 1: toediening van sulfaatreducerende bacteriën en voedingsoplossing (t = 165-225 dagen)

In de figuren die het verloop van het TOC-gehalte en de redoxpotentiaal beschrijven is zeer duidelijk te zien dat de toediening van deze addities snel leidt tot een sterke toename van de bacteriële activiteit. Van de voedingsoplossing profiteren niet alleen de sulfaatreducerders, maar ook andere (deels aërobe) bacteriën, zodat de verhoogde redoxpotentiaal weer fors kan dalen. Het substraatverbruik loopt op tot ongeveer 95% van de toegediende melasse. Het werkelijke substraatverbruik ligt zelfs nog hoger, aangezien de voedingsoplossing ook grote hoeveelheden organische koolstof bevat. Het is dus goed mogelijk dat er nu een substraatgelimiteerd systeem is ontstaan.

Door de activiteit van de toegediende sulfaatreducerders (productie van bicarbonaat en H₂S) neemt de pH fors toe: er worden zelfs pH-waarden van boven pH = 9 bereikt.

De biologische sulfaatreductie resulteert in een forse afname van de (tot 130 mg/L aangevulde) influentconcentratie aan zwavel. De kortstondige piek in de zwavelconcentratie is waarschijnlijk het gevolg van verstoringen die zijn ontstaan tijdens pogingen het slijkgistingsslib in de kolom te brengen.

De zinkconcentratie loopt snel terug als gevolg van zinksulfideprecipitatie en bereikt in deze periode waarden van ongeveer 0.1 mg/L en daarmee is een reductie van 97% van de influentconcentratie bereikt. Ook het ijzer verdwijnt vrijwel volledig uit de oplossing als gevolg van ijzersulfideprecipitatie.

Tot slot kan nog vermeld worden dat de melassetoediening en de opgetreden precipitatieprocessen in Kolom 1 en 3 niet hebben geleid tot verstoppingsverschijnselen.



Figuur 5.8. Foto van de situatie tijdens Periode 3 met Na₂S-toediening aan Kolom 3. Duidelijk te zien zijn de beginnende zwartkleuring van de grond in Kolom 1 door biologische sulfaatreductie en de daarop volgende FeS(s)-precipitatie en het kleurverschil tussen de grond in Kolom 2 en 3, ook hier door het neerslaan van FeS(s). De rode kleur van Kolom 1 wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van (wellicht methanogene) bacteriën.

5.4 PERIODE 4: BEPALING VAN DE (IR)REVERSIBILITEIT

Kolom 2 (vanaf t = 245)

Doordat geen organisch substraat meer toegediend wordt, neemt de bacteriële activiteit langzaam af en men ziet de redoxpotentiaal dan ook langzaam stijgen. De ijzerconcentratie loopt terug naar de influentwaarde, doordat door de hoger wordende redoxpotentiaal steeds minder ijzeroxiden oplossen. De overige parameters vertonen vrijwel geen veranderingen.

Kolom 1 (vanaf t = 225)

Ondank het stoppen van de melassetoevoer blijft de redoxpotentiaal sterk verlaagd en worden de processen die in Periode 3 zijn ingezet voortgezet. De pH blijft nog steeds verhoogd en de voortgezette sulfaatreductie heeft tot gevolg dat zwavel (waarvan de influentconcentratie nu weer 19 mg/L bedraagt) vrijwel geheel uit de oplossing verdwijnt. De zinkconcentratie bereikt zelfs nog lagere waarden dan in Periode 3: er wordt een concentratie gemeten van 0.01 mg/L zodat een reductie wordt bereikt van meer dan 99,9%. Waarschijnlijk zouden deze concentraties ook bereikt zijn indien de melassetoediening langer werd gecontinueerd. Het feit dat de sulfaatreductie doorgaat in deze periode, kan duiden op groei van bacteriën op immobiel organisch materiaal in de grond, in het slib of in de vorm van andere microorganismen.

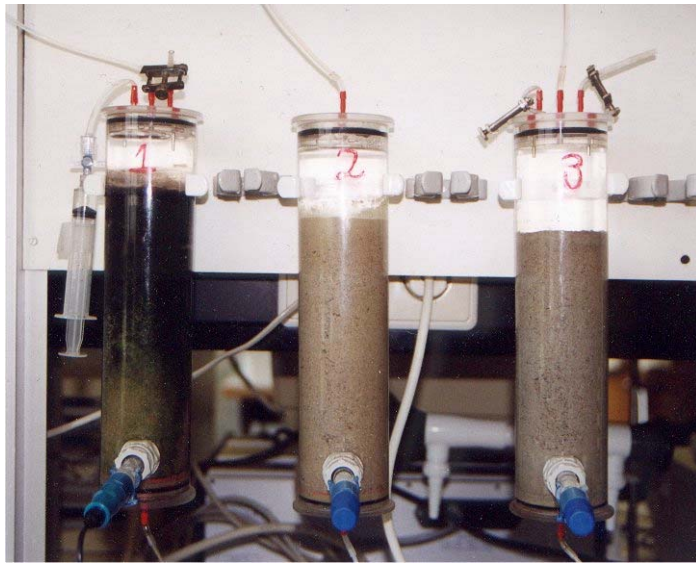
Kolom 3 (vanaf t = 245)

Ook in Kolom 3 blijft de redoxpotentiaal in deze periode sterk verlaagd en zelfs uitermate constant. Waarschijnlijk is dit het gevolg van de stabiliserende werking die sulfide heeft op de redoxpotentiaal (Suthersan, 1997). De potentiaal kan pas stijgen nadat het sulfide is omgezet in sulfaat (Lindsay, 1979). In Kolom 1 is deze stabiliserende werking minder evident, wat het gevolg kan zijn van het feit dat de sulfidevorming daar met name bovenin heeft plaatsgevonden, terwijl de redoxpotentiaal onderin de kolom wordt gemeten.

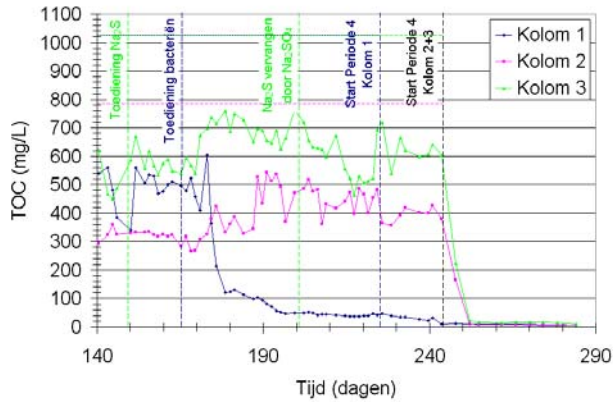
In niet-evenwichtssituaties wil een constante redoxpotentiaal niet zeggen dat er geen redoxovergangen plaats kunnen vinden die men niet zou verwachten bij de heersende potentiaal. Zo lijkt het er hier op dat door de afnemende bacteriële activiteit de Fe^{3+} - Fe^{2+} -overgangen stoppen en de ijzerconcentraties in het effluent daardoor scherp dalen. De zinkconcentraties blijven nog steeds sterk verlaagd wat er op duidt dat er nog altijd FeS-ZnS-overgangen plaatsvinden. Ook de stijgende lijn in de ijzerconcentraties na t = 250 dagen duidt hierop. Deze overgangen worden wel steeds minder efficiënt doordat onder invloed van het "aërobe" influent de sulfide-sulfaatovergangen steeds sneller verlopen. In Figuur 5.17 ziet men dan ook direct na de stop van de melassetoevoer de zinkconcentratie stijgen.

Het experiment was te kort om te kunnen bepalen hoe lang de reeds gevormde zinksulfiden uit de oplossing blijven onder de condities van Periode 4. Aangenomen dat eerst de minder stabiele ijzersulfiden geheel oplossen en vervolgens pas de zinksulfiden (zodat er geen gelijktijdige FeS-ZnS-overgangen en ZnS-oxidatie plaatsvindt), worden de effluentconcentraties aan zink in geval van ZnS-oxidatie hoger dan de influentconcentratie.

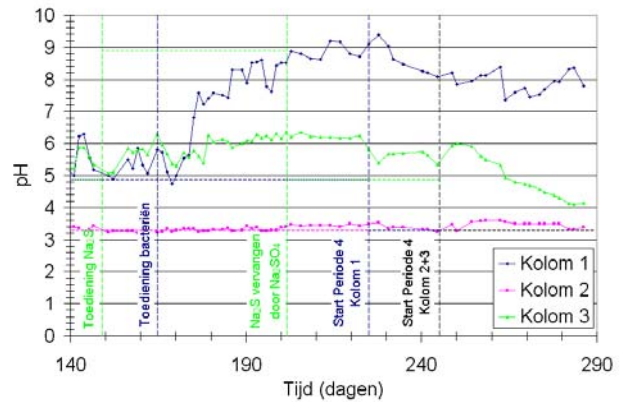
Zoals afgepsproken binnen het ISMP project is het kolomexperiment hier stopgezet. Figuur 5.9 toont de situatie in de kolomproef tijdens Periode 4.



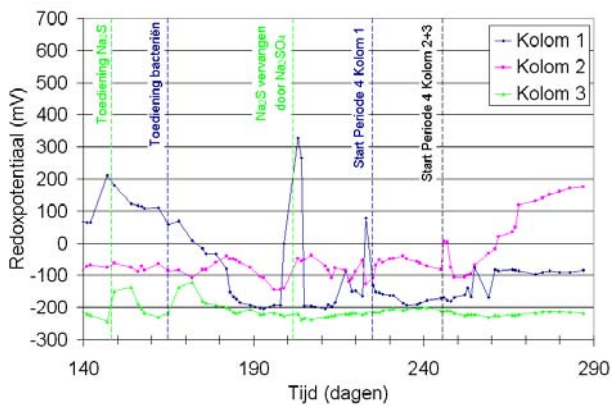
Figuur 5.9. Foto's van de situatie tijdens Periode 4. (a): foto van alle kolommen waarop te zien is dat de zwartkleuring in Kolom 1 verder heeft doorgezet. Het kleurverschil tussen Kolom 2 en 3 is nog steeds zichtbaar en zal dat ook tot het einde van het experiment blijven. (b): foto waarop ingezoomd is op de zwartkleuring aan de van Kolom 1.



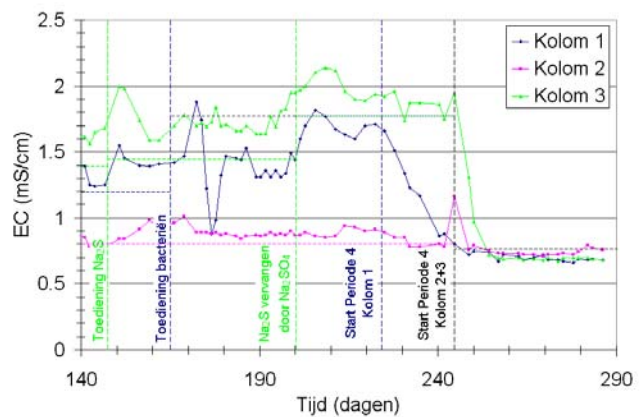
Figuur 5.10. Verloop van het TOC-gehalte in het effluent gedurende Periode 3 en 4.



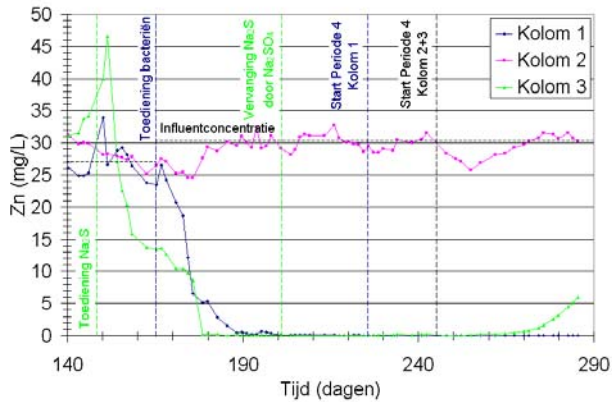
Figuur 5.11. Verloop van de pH van het effluent gedurende Periode 3 en 4. De gestippelde lijnengeven de pH aan van het effluent van de kolom met de corresponderende kleur.



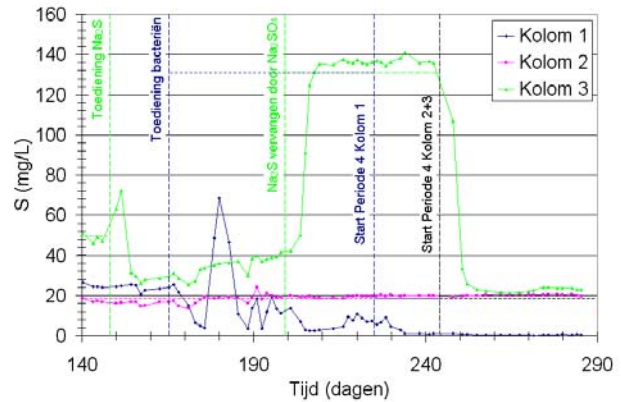
Figuur 5.12. Verloop van de redoxpotentiaal gedurende Periode 3 en 4.



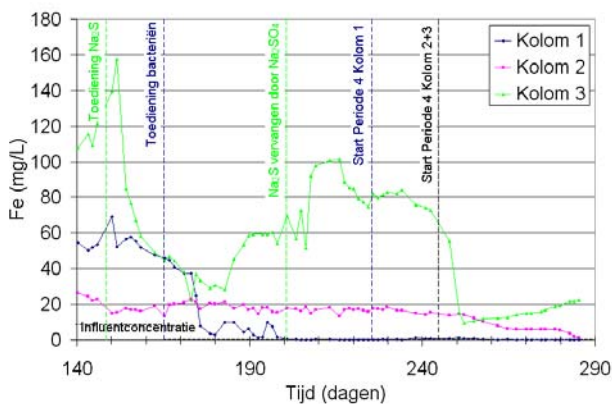
Figuur 5.13. Verloop van de EC van het effluent gedurende Periode 3 en 4. De stippellijnen geven de EC van het influent aan van de kolom met de corresponderende kleur.



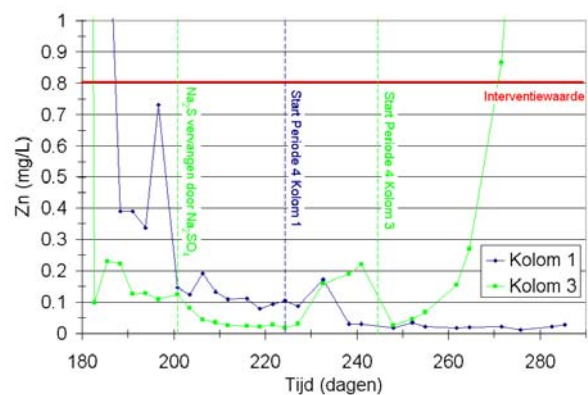
Figuur 5.14. Verloop van de zinkconcentratie in het gedurende Periode 3 en 4. Influentconcentraties zijn met stippellijn aangegeven.



Figuur 5.15. Verloop van de zwavel effluent concentratie in het effluent gedurende Periode 3 en 4. Influentconcentraties zijn met stippellijn aangegeven



Figuur 5.16. Verloop van de ijzerconcentratie in het effluent gedurende Periode 3 en 4. Influentconcentraties zijn met stippellijnen aangegeven

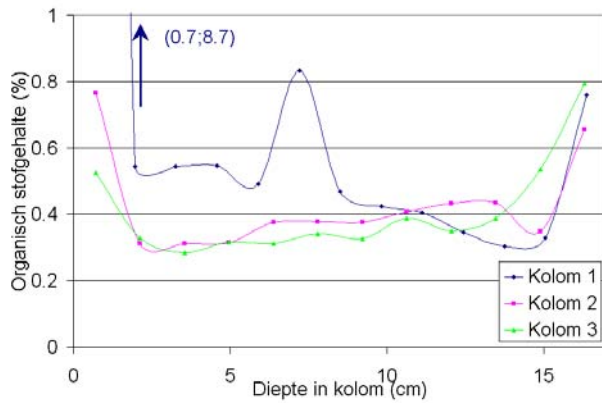


Figuur 5.17. Resultaten van de ICP-MS analyses voor zinkconcentraties < 1 mg/L.

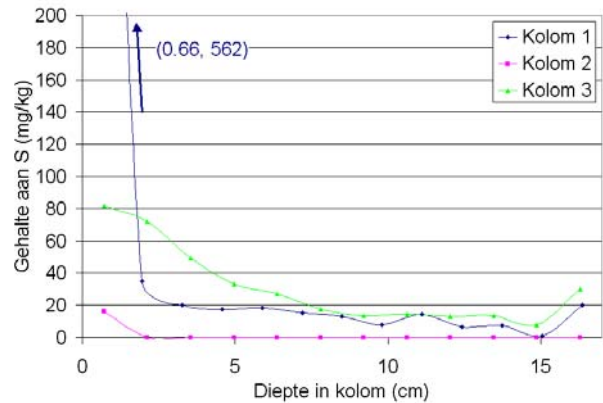
5.5 RESULTATEN KOLOMSEGMENTERING

De kolommen zijn na afloop in segmenten verdeeld en geanalyseerd op organische stof, totaal zwavel, ijzer en zink. Op deze manier kan gekeken worden waar de precipitatie heeft plaats gevonden in de kolommen.

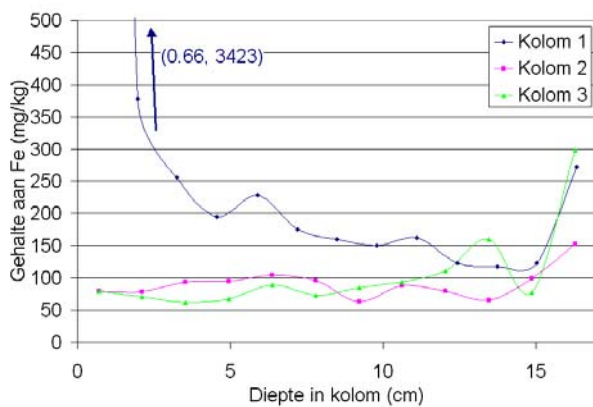
Figuren 5.18 t/m 5.21 geven de resultaten van de kolomsegmenten grafisch weer.



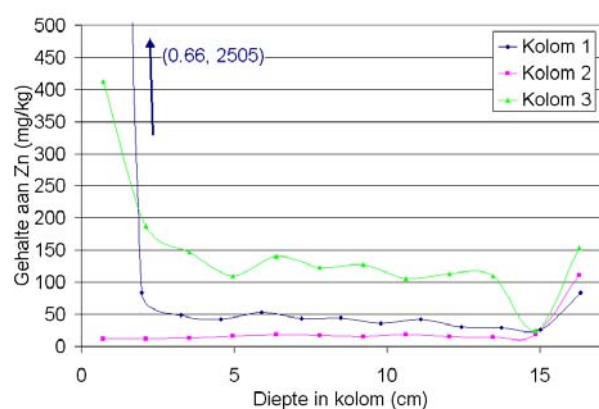
Figuur 5.18. Verloop van het organisch stofgehalte in % in de kolommen na afloop van het experiment.



Figuur 5.19. Verloop van het S-gehalte in de kolommen na afloop van het experiment.



Figuur 5.20. Verloop van het Fe-gehalte in de kolommen na afloop van het experiment.

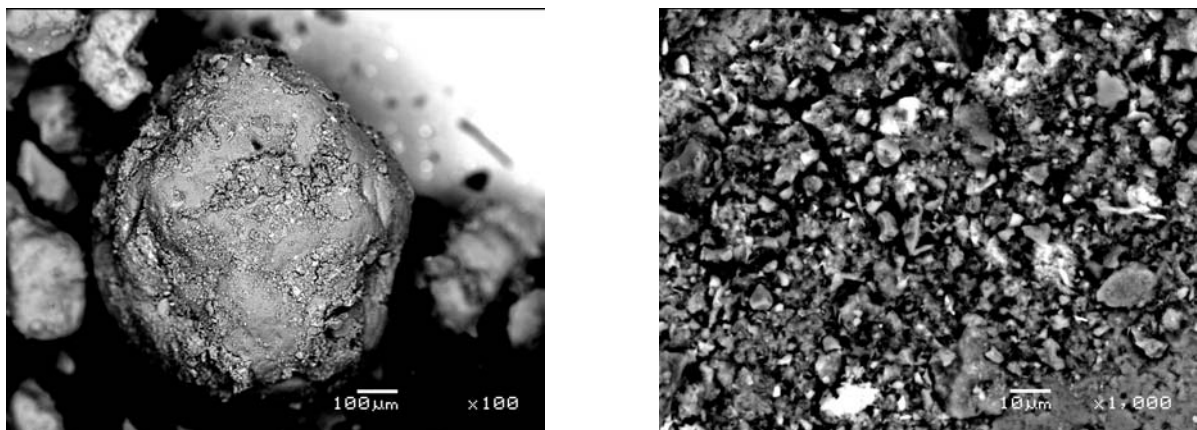


Figuur 5.21. Verloop van het Zn-gehalte in de kolommen na afloop van het experiment.

Kolom 2 en 3 laten wat betreft het organische stofgehalte vrijwel hetzelfde patroon zien. Melassetoediening en de verschillende addities aan Kolom 3 hebben dus niet geleid tot een sterk toegenomen hoeveelheid organische stof. Kolom 1 geeft een ander beeld. Boven in de kolom is het organisch stofgehalte zeer sterk verhoogd door het opgebrachte sulfaatreducerend slib. Verder naar beneden blijft het gehalte hoger dan in de andere kolommen, waarschijnlijk door de extra bacteriële groei (wat ook in de kolom zichtbaar was), maar misschien deels ook door benedenwaarts transport van organisch materiaal. Het feit dat in het bovenste en in het onderste segment van de kolommen hogere percentages aan organische stof gemeten worden is het gevolg van neerwaarts transport van organisch materiaal dat tegen het filter aan de onderkant van de kolom blijft hangen.

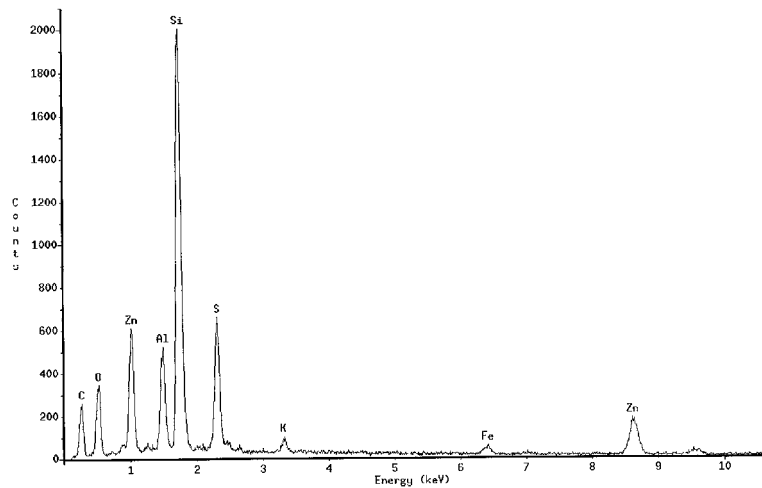
De resultaten van de S-, Fe-, en Zn-analyse laten zien dat in Kolom 1 verreweg de meeste sulfideproductie heeft plaatsgevonden in het bovenste partje. De sulfaatreducerende bacteriën hebben zich dus slechts in geringe mate verplaatst over de kolom. Verder is te zien dat de S- en Zn-gehalten veel sneller afnemen met de diepte dan het ijzergehalte. Dat kan betekenen dat het geproduceerde sulfide eerst precipiteert met zink en vervolgens met ijzer. Vrijwel al het zink werd neergeslagen in de bovenste 2 centimeter van de kolom. Aangezien de verblijftijd van het grondwater in Periode 3 in dit partje minder dan een dag was ($v_{\text{interstitieel}} = 2,3 \text{ cm/dag}$, zie tabel 2.3) kan geconcludeerd worden dat de sulfaat reductie en vervolgens de zinksulfideprecipitatie zeer snel plaatsvindt. Ijzersulfideprecipitatie vindt ook lager in de kolom plaats hetgeen ook te zien was aan de zwartkleuring van deze kolom (zie figuur 5.9).

Kolom 3 laat ook verhoogde S- en Zn-gehalten zien die met de diepte afnemen. Met toenemende diepte wordt dus steeds minder ZnS neergeslagen. Het front is echter veel minder scherp dan in kolom 1. Het gevormde ZnS is aangetoond m.b.v. de zgn. SEM-EDAX techniek bij TNO-MEP. In de Figuren 5.22 a en b zijn de electronenmicroscopie opnamen te zien bij twee verschillende vergrotingen.



Figuur 5.22. Electronenmicroscopie opnamen van het bodemmateriaal bij 100x (a) respectievelijk 1000x (b) vergroting. De witte vlekken duiden op vastgehechte metaalneerslagen.

Vervolgens kan van dit vastgehechte metaalneerslag een element analyse gemaakt worden om de samenstelling te bepalen. In Figuur 5.23 is een van deze spectra weergegeven. Er zijn duidelijk twee zinkpieken en een zwavelpiek te zien zodat de vorming van zinksulfide neerslag hiermee is aangetoond. De overige elementen duiden op quartz (silicium (Si) en zuurstof (O), veldspaten (aluminium; Al en kalium; K) en organische stof (C) oftewel het bodemmateriaal.



Figuur 5.23. SEM-EDAX analyse van een zinksulfide neerslag.

Het ijzergehalte is in Kolom 3 niet verhoogd in vergelijking met Kolom 2. Dat is opmerkelijk, aangezien Kolom 3 wel degelijk donkerder gekleurd was dan Kolom 2, doorgaans een teken van FeS-precipitatie. In Figuren 5.7 en 5.16 is echter te zien dat tijdens het kolomexperiment in Kolom 3 veel meer ijzer is uitgespoeld dan in Kolom 2. Het kan zijn dat deze extra uitspoeling opweegt tegen de extra vastlegging van ijzer als gevolg van ijzersulfideprecipitatie.

De gehalten aan Fe en Zn zijn in Kolom 1 en 3 vaak veel hoger dan op basis van de zwavelgehalten te verwachten is als men alleen uitgaat van metaalsulfideprecipitatie. Dit geeft aan dat er mogelijk ook ZnO neerslagen gevormd zijn bij de relatief hoge pH die ontstaan zijn in met name kolom 1.

Als we kijken naar het totaal gehalte aan zink in het bovenste segment kunnen we concluderen dat de interventiewaarde voor zink in de bodem (257 mg/kg) overschreden wordt voor kolom 1 en 3.

5.6 CONCLUSIES KOLOMEXPERIMENT

De belangrijkste conclusies die uit het kolomexperiment kunnen worden getrokken zijn:

- De substraten glucose en melasse zorgen wel voor een aanzienlijke bacteriële activiteit en een voldoende verlaging van de redoxpotential (een veel sterkere verlaging dan in de schudexperimenten), maar toch worden sulfaatreducerende bacteriën niet geactiveerd.
- Additie van sulfaatreducerend slib en voedingsoplossing zorgt direct voor een grote activiteit van (onder andere) sulfaatreducerende bacteriën en voor een zeer forse reductie van de zinkconcentratie (meer dan 99,9%!) tot ver onder de interventiewaarde.
- Additie van Na_2S kan ook zorgen voor een zeer sterke reductie van de zinkconcentratie (meer dan 99,9%) tot ver onder de interventiewaarde. Na_2S -additie initieert echter geen biologische sulfaatreductie.
- Zn lijkt na de toediening van de sulfaatreducerende bacteriën eerder neer te slaan met het geproduceerde sulfide dan Fe. Ook in Kolom 3 lijkt Zn eerder neer te slaan: na toediening van Na_2S verdwijnt alle zink uit de oplossing terwijl een deel van het ijzer in oplossing blijft.
- De activiteit van sulfaatreducerende bacteriën verplaatst zich slechts langzaam over de kolom maar de zinkprecipitatie verloopt behalve zeer volledig ook zeer snel.

-
- De biologische sulfaatreductie wordt na stopzetting van de melassetoevoer nog zeer lang gecontinueerd. Het systeem is dus niet gevoelig voor (kortstondige) doorvoer van grondwater zonder substraat. De sulfaatreducerende bacteriën kunnen na het wegvallen van de melassetoevoer nog een behoorlijke tijd actief blijven door benutting van andere aanwezige substraten.

5.7 OPMERKINGEN

Evenals bij het schudexperiment kan gemeld worden dat de kolomproef voor de sulfaatreducerende bacteriën onder idealere omstandigheden (temperatuur circa 20 °C) is uitgevoerd dan voor de pilotproef het geval zal zijn. Waarschijnlijk is de activiteit en/of de groeisnelheid van de bacteriën, dus ook van de sulfaatreducerders, *in-situ* lager.

6 SLOTCONCLUSIE EN AANBEVELINGEN

In-Situ Metaal Precipitatie (ISMP) is met alleen melasse als koolstofbron slechts in beperkte mate mogelijk. Hoewel in de bodem van nature al sulfaatreducerende bacteriën aanwezig zijn, werd pas echt succes geboekt wanneer geënt werd met slib en/of een voedingsoplossing toegediend werd. De toediening van melasse, sulfaat en een voedingsoplossing is voldoende om biologische sulfaatreductie te bewerkstelligen. Het toevoegen van slib met sulfaat reducerende bacteriën (SRB) kan het proces aanzienlijk versnellen. Het gevormde sulfide vormt vervolgens met de zink in oplossing zinksulfide neerslagen die zich vasthechten aan de bodemdeeltjes. De oorspronkelijke zink concentratie van 30.000 µg/L), die de interventie waarde ruim 25 maal overschrijdt, kon verlaagd worden tot zelfs beneden de streefwaarde voor grondwater (< 60 µg/L) hetgeen een afname in de zink concentratie in het grondwater betekent van boven de 99 %.

Uit de schud- en kolomexperimenten blijkt dat een melasseconcentratie van ongeveer 1-5 g melasse (puur produkt)/L geschikt is voor de groei van sulfaatreducerende bacteriën. Zowel met lagere concentraties als met hogere concentraties zijn op een enkele uitzondering na geen goede resultaten geboekt. Aanbevolen wordt bij de pilotproef naast melasse ook een voedingsoplossing met macro en micro nutriënten toe te dienen. Als vervolgens na enige tijd nog geen sulfaat reductie is opgetreden (en dus ook geen metaalprecipitatie) kunnen sulfaatreducerende bacteriën toegediend worden.

Complicatie bij de toepassing van ISMP op de lokatie is dat de huidige redoxpotentiaal erg hoog is en dat we dus te maken hebben met een aëroob milieu. In dit milieu kunnen geen sulfaatreducerende bacteriën geactiveerd worden. Dat betekent dat nadat de redoxpotentiaal door middel van melassetoediening omlaag is gebracht, deze melassetoediening gecontinueerd moet worden. Zoniet, dan kunnen gevormde sulfideprecipitaten onder invloed van een continue toevoer van zuurstofrijk grondwater na verloop van tijd weer in oplossing gaan. Door de redoxpotentiaal te monitoren kan dit echter eenvoudig gecontroleerd worden. Hierbij kan de aantekening gemaakt worden dat het eenmaal gevormde sulfaatreducerend systeem niet gevoelig is voor kortstondige oxiderende periodes. In de kolomproef zette de biologische sulfaatreductie ruim twee maanden vrijwel onverminderd door terwijl geïnfiltrerd werd met zuurstofrijk en substraatloos grondwater. De proef werd daarna stilgezet zodat de biologische sulfaatreductie bij continuering hoogstwaarschijnlijk nog langer door had kunnen gaan.

Bij de uitvoering van het ISMP-techniek in het veld moet opgepast worden dat door de precipitatie van het zink op de vaste fase van de bodem de interventiewaarde van zink in grond op termijn niet wordt overschreden. Speciale aandacht moet dus besteed worden aan de verspreiding van de zinkprecipitatie. Gezien vanuit dit oogpunt is het aan te bevelen een reactief scherm te creëren zodat de zink verontreiniging geconcentreerd kan worden en na verloop van tijd ook verwijderd kan worden.

De ijzerconcentraties kunnen in het grondwater door de verlaagde redoxpotentiaal behoorlijk oplopen. In de experimenten is echter geen hinder ondervonden van deze hoge ijzerconcentraties in de zin dat het ijzer zou concurreren met het zink voor sulfideprecipitatie mits voldoende sulfide aanwezig is. De bufferende werking van FeS voor zink is in de kolomproeven aangetoond. Extra verhoogde zinkconcentraties kunnen worden opgevangen en bovendien kunnen door de FeS-ZnS-omzetting langere aërobe periodes overbrugd worden zonder dat zink direct in oplossing komt.

Al met al zijn met dit onderzoek eventuele twijfels omtrent de toepasbaarheid van ISMP door middel van zinksulfideprecipitatie met melasse als koolstofbron in principe weggenomen. In principe, want de resultaten op laboratoriumschaal geven nog geen garantie in het veld. De resultaten van het onderzoek geven echter voldoende hoop op een succesvolle pilotproef. Het “go/no-go” moment waarvan in de inleiding werd gesproken, kan hiermee omgedoopt worden tot een “go”-moment.

7 LITERATUUR

Akagi, J.M. en Jackson, G. 1967. *Degradation of glucose by proliferating cells of Desulfotomaculum nigrificans*. Applied Microbiology, Vol. 15, Nr. 6, p. 1427-1432. American Society for Microbiology. Chicago.

Alloway, B.J. (editor).1990. *Heavy metals in soils*. Blacky and Son Ltd. Glasgow / Londen.

Christensen, B. et al. 1996. Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment. Water Research, vol. 30, Nr. 7, p. 1617-1624. Elsevier Science Ltd. New York.

Czupyrna, G., Levy, R.D., MacLean, A.I., Gold, H. 1989. *In Situ Immobilization of Heavy-Metal-Contaminated Soils*. Pollution Technology Review No. 173. Noyes Data Corporation. Park Ridge, New Jersey.

Darnall, D.W. en Hyde, L.D. 1989. Removal of heavy metal ions from groundwaters using an algal biomass. Proceedings of the 2nd National Conference november 27-29, 1989, Washington, D.C., p. 41-45. Hazardous Materials Control Research Institute. Silverspring (Verenigde Staten).

Delleur, J.W. (editor).1997. *The handbook of groundwater engineering*. CRC Press LLC. Boca Raton (Verenigde Staten).

Deutsch, W.J. 1997. *Groundwater chemistry: fundamentals and applications to contamination*. Lewis Publishers. New York.

Dvorak, D.H. et al. 1992. *Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: results from pilot-scale reactors*. Biotechnology and Bioengineering, 40, p. 609-616. John Wiley and Sons. New York.

Engler, R.M. en Patrick Jr, W.H. 1975. *Stability of sulfides of manganese, iron, zinc, copper, and mercury in flooded and nonflooded soil*. Soil Science, 119:3, p. 217-221. Baton Rouge (Louisiana, VS).

Garcia Jr, O et al. 1995. *Sphalerite oxidation by Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidans*. Canadian Journal of Microbiology, 41:7, p. 578-584. Columbus (Ohio, VS).

Gibson, G.R. 1990. *Physiology and ecology of the sulphate-reducing bacteria*. Journal of Applied Microbiology, 69, p. 769-797.

Grant, W.D. en Long, P.E. 1985. *Environmental Microbiology*. The handbook of environmental chemistry Vol 1/D, p. 125-237. Springer-Verlag. Heidelberg (Duitsland).

Hammack, R.W. en Edenborn, H.M. 1992. *The removal of nickel from mine waters using bacterial sulfate reduction*. Applied Microbiology and Biotechnology, 37, p. 674-678. Springer-Verlag. Heidelberg (Duitsland).

Houten, R.T. van,. 1996. *Biological sulphate reduction with synthesis gas*. Vakgroep Milieutechnologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.

Huang, C. 1997. *Feasibility study of surfactant use for remediation of organic and metal contaminated soils*. Journal of soil contamination, 6(5), p. 537-556. AEHS.

Janssen, R.P.T. 1995. *Speciation of heavy metal ions as influenced by interactions with montmorillonite, Al hydroxide polymers and citrate*. Landbouwniversiteit Wageningen. Wageningen.

Klemps, R. et al. 1985. *Growth with hydrogen, and further physiological characteristics of Desulfotomaculum species*. Archives of Microbiology, 143, p. 203-208. Springer-Verlag. Heidelberg.

Koekkoek, E. 1998. *De invloed van de pH en de redoxpotential op de mobiliteit van cyanide in bodems met pH > 6*. Landbouwniversiteit Wageningen. Wageningen.

Koopmans, G.F., Chardon, W.J., Bril, J., Ruiter, P.C. de, Dolfing, J. 1998. *Applicability of Immobilizing Agents for the Remediation of Heavy Metal Polluted Soils in The Netherlands*. Rapporten programma geïntegreerd bodemonderzoek, volume 17. Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek. Wageningen.

Kramer, J.F. 1991. *Sulfaatreductie met waterstof en ethanol als electronendonoren, in een gaslift- en fluïde bed reactor*. Vakgroep Milieutechnologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.

Levett, P.N. 1990. *Anaerobic bacteria: a functional biology*. Open University Press. Philadelphia.

Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley. New York.

Maree, J.P. en Strydom, W.W. 1987. *Biological sulphate removal from industrial effluents in an upflow packed bed reactor*. Water Research, 21, p. 141-146.

Meijer, S.C.F. 1996. *Zuurstofregeling van de biologische sulfide-oxydatie op basis van de redox-potentiaal*. Vakgroep Milieutechnologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.

National Research Council. 1994. *Alternatives for groundwater cleanup*. National Academy Press. Washington, D.C.

Neretnieks, I. en Ågren, T. (editors). 1993. *Workshop on contaminated soils – risks and remedies*. Proceedings. Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology. Stockholm.

Okabe, S. et al. 1992. *Factors affecting microbial sulfate reduction by Desulfovibrio desulfuricans in continuous culture: limiting nutriënts and sulfide concentration*. Biotechnology and Bioengineering, 40, p. 725-734. John Wiley & Sons. New York.

Ollivier, B. et al. 1988. *Characterization of Desulfovibrio fructosovorans sp. nov.* Archives of Microbiology, 149, p. 447-450. Springer-Verlag. Heidelberg (Duitsland).

Oude Elferink, S.J.W.H. 1998. *Sulfate-reducing bacteria in anaerobic bioreactors*. Vakgroep Microbiologie, Wageningen Universiteit. Wageningen.

Postgate, J.R. 1979. *The sulphate-reducing bacteria*. Cambridge University Press. Cambridge.

Postgate, J.R. en Kelly, D.P. (editors). 1982. *The sulphur bacteria*. Proceedings of the Royal Society meeting. The Royal Society. Londen.

Projectplan Beheersing van zinkverontreinigingen in de bodem met in-situ metaalprecipitatie. 1999. Arcadis Heidemij Realisatie. Waalwijk.

Projectplan In-situ metaalprecipitatie. 1999. Arcadis Heidemij Realisatie. Waalwijk.

Suthersan, S.S. 1997. *Remediation engineering: design concepts*. Lewis Publishers. New York.

Steketee, J.J. 1998. *Haalbaarheidsonderzoek in-situ immobilisatie van zware metalen in grondwater industrieterrein Budel Dorplein door microbiologische sulfide productie*. Programma Milieutechnologie. Tauw. Deventer.

Temminghoff, E.J.M. (ed.). 2000. *Methodology of chemical soil and plant analysis*. Wageningen Universiteit. Wageningen.

Tichy, R. 1996. *Strategy for leaching of zinc from artificially contaminated soil*. Environmental Technology, 7, p. 1181-1192. Publications Division Selper Ltd.

Verschuren, J. 1994. *Bodemsanering van bedrijfsterreinen. Praktijkboek voor bedrijf en beroep*. Verschuren. Oosterhout.

Wakao, J.S. et al. 1979. *The treatment of acid mine water using sulfate-reducing bacteria*. Journal of Fermentation Technology, 57, p. 445-452.

Webb, J.S. et al. 1998. *Metal removal by sulphate-reducing bacteria from natural and constructed wetlands*. Journal of Applied Microbiology, 84, p. 240-248. The Society for Applied Microbiology.

Weijters, P.A.H. 1997. *De mogelijkheden van biologische in-situ bodemsanering van kerosine onder aerobe condities*. Vakgroep Bodemkunde en Plantenvoeding, Wageningen Universiteit. Wageningen.

Widdel, F en Hansen, T.A. 1998. *The dissimilatory sulfate- and sulfur reducing bacteria*. The Prokaryotes, deel 2, p. 583-613.



In-Situ Metaal Precipitatie Eindrapportage pilotproef (fase 2.1)

**SKB
Gouda**

**A&G Milieutechniek bv te
Waalwijk**

	Naam	Datum	Paraaf
Autorisatie:	ir. M.F. Pruijn	13-12-2002	
Opgesteld door:	dr. ir. E. ten Brummeler	13-12-2002	

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag op enigerlei wijze openbaar worden gemaakt en/of worden vermenigvuldigd zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van A&G Milieutechniek bv te Waalwijk.

517/1986/EtB/avd
13 december 2002

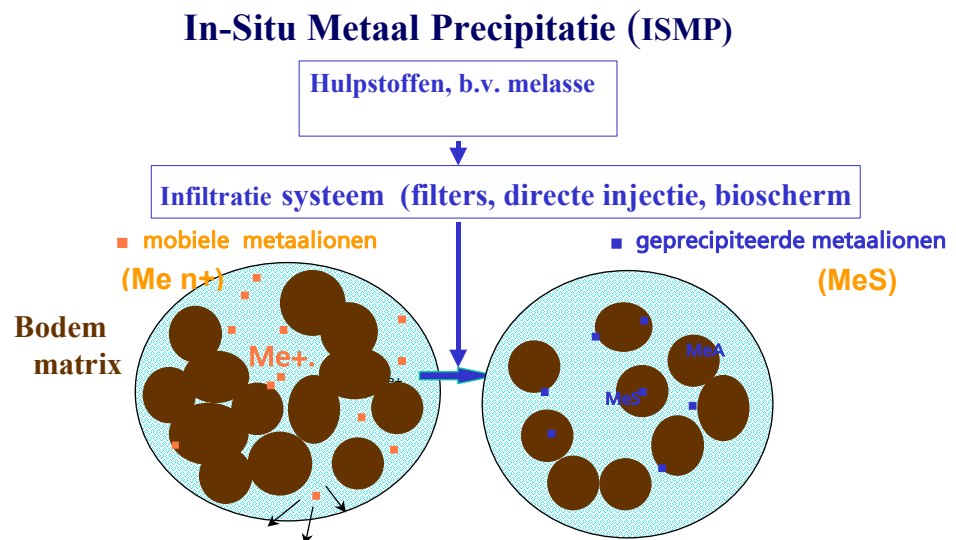


Inhoud

1	Inleiding	3
2	Ontwerp pilotproef	5
2.1	Voorlopig Ontwerp uit fase 1.1	5
2.2	Definitief ontwerp pilotproef fase 2.1	6
2.3	Hulpstoffenreceptuur	9
2.4	Monitoringsprogramma	9
2.4.1	Bemonsterings- en meetmethoden	9
2.4.2	Nul- en eindmonitoring	10
3	Resultaten	11
3.1	Nulmonitoring	11
3.2	Periode 1: vastlegging van zink	11
3.3	Periode 2: Irreversibiliteit van het zinkprecipitatieproces	15
4	Haalbaarheid ISMP als saneringstechniek voor de locatie	17
5	Samenvatting en conclusies	19
6	Referentielijst	21
Bijlage 1	Parameters nul- en eindmonitoring	22
Bijlage 2	Gedetailleerde monitoringsresultaten	29
Bijlage 3	Samenstelling melasse	33

1 Inleiding

In-Situ Metaal Precipitatie (ISMP, zie ook figuur 1) kan een kosteneffectieve saneringstechniek zijn om een mobiele zware-metalenverontreiniging aan te pakken. In fase 2 van het SKB-project In-Situ Metaal Precipitatie (project SV-064) wordt de technische haalbaarheid van deze techniek op pilotschaal onderzocht. In fase 1 van het project is de benodigde kennis ontwikkeld op het gebied van de fundamentele aspecten van metaalprecipitatie. Metaalprecipitatie is het proces dat bij de ISMP-techniek wordt beoogd om zware metalen in-situ uit het grondwater te verwijderen. In deze fase is modelmatig onderzoek verricht. Vervolgens is de hieruit opgedane kennis op laboratoriumschaal verder gebruikt en is het ISMP-proces verder uitgewerkt. In deze fase was het verwerven van fundamentele kennis van belang om het ISMP-proces op praktijkschaal verder te kunnen ontwikkelen en beheersen. Voor een gedetailleerde weergave van dit onderzoek wordt verwezen naar de deelrapportages van fase 1.1 en fase 1.2 (referenties 1 en 2).



Figuur 1. Schema van In-Situ Metaal Precipitatie (ISMP).

Fase 1 van het ISMP-project heeft voldoende gegevens opgeleverd om een ontwerp te maken voor de pilotproef die in fase 2 was voorzien. De resultaten van het laboratoriumonderzoek van fase 1.2, plus de resultaten van het aanvullende onderzoek dat door Wageningen Universiteit is uitgevoerd (referentie 2), vormden voor het Consortium plus de begeleidingscommissie een goede basis om het project voort te zetten in fase 2. De genoemde resultaten geven voldoende vertrouwen om de conclusie te rechtvaardigen dat de ISMP-techniek onder veldcondities succesvol kan zijn.



A&G Milieutechniek

De 2^e fase van het ISMP-project bestaat uit 2 delen:

fase 2.1: pilotonderzoek;

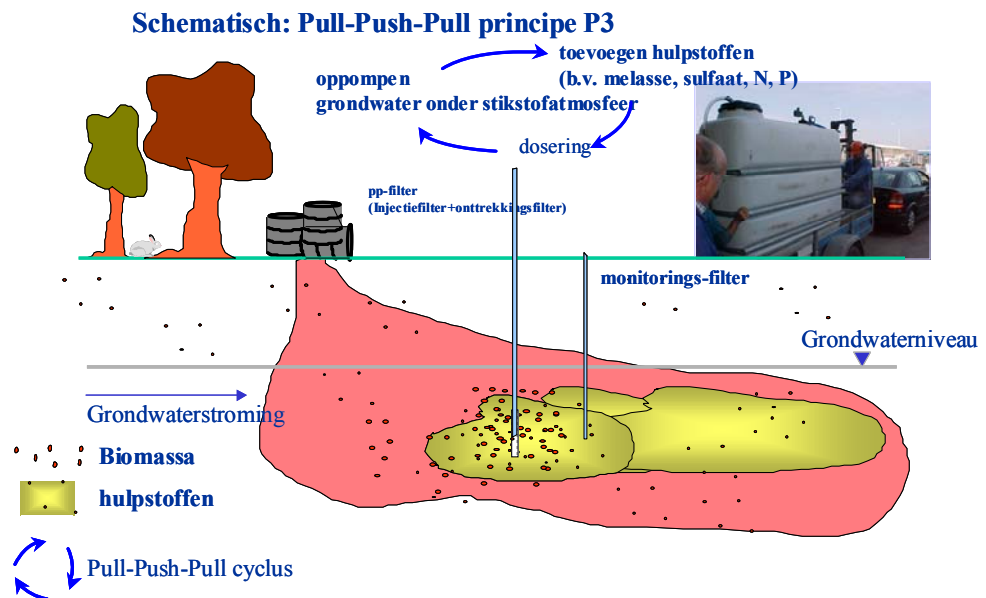
fase 2.2: rapportage en kennisoverdracht.

De specifieke doelstelling van fase 2 is om de ISMP-techniek in het veld te testen. Op basis van de resultaten van de pilotproef wordt tevens de brede doelstelling van het project gerealiseerd. De brede doelstelling van het ISMP-project is om de praktische haalbaarheid van ISMP als in-situ saneringstechniek voor mobiele zware-metalenverontreinigingen te onderzoeken. In dit rapport zijn de resultaten van de pilotproef van fase 2.1 beschreven, zoals deze in de periode maart–augustus 2002 is uitgevoerd op de locatie van de eigenaar.

2 Ontwerp pilotproef

2.1 Voorlopig Ontwerp uit fase 1.1

In fase 1.1 is een voorlopig ontwerp van de pilotproef gepresenteerd. Dit ontwerp is gebaseerd op het principe van de Pull-Push-Pull (P3). Met dit type pilotproef heeft A&G Milieutechniek in eerdere onderzoeksprojecten goede ervaringen opgedaan. In figuur 2 is schematisch het principe van de P3-pilot te zien.



Figuur 2. Schema Pull-Push-Pull (P3) als pilottest.

Bij het nemen van een bodemonmonster is op de beoogde plaats van de pilotproef in september 2000 reeds een filter geplaatst (filter 2000 zie figuur 3). Gezien de situatie op het bedrijfsterrein en de verspreiding van de verontreiniging is dit de meest geschikte locatie voor het proefveld. Hierbij is rekening gehouden met een grondwaterstromingssnelheid van 30 m/jaar.



Figuur 3. Filter 2000 op de pilotlocatie.

2.2 Definitief ontwerp pilotproef fase 2.1

Bij het ontwerp van de pilot gelden de volgende doelstellingen:

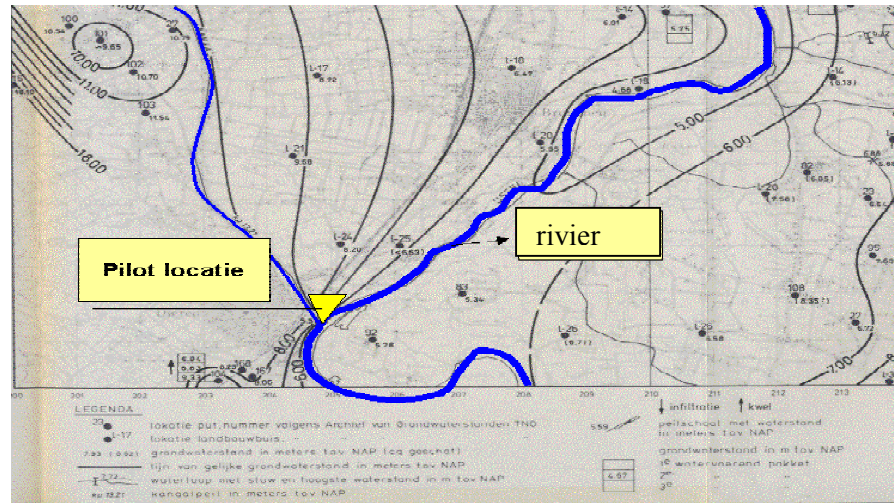
- bepalen van de hulpstoffenreceptuur om zink met ISMP vast te leggen;
- bepalen in hoeverre het proces irreversibel (= onomkeerbaar) is en onder welke condities irreversibiliteit van het proces is gewaarborgd.

De pilotproef is om deze reden in 2 periodes ingedeeld.

Periode 1 Stimuleren van zinkprecipitatie door maximaal 4 injecties van hulpstoffen uit te voeren, duur 3-4 maanden.

Periode 2 Irreversibiliteitsduur maximaal 3 maanden.

Mocht er na 4 maanden geen precipitatie van zinksulfide optreden, dan werd er in de planning rekening gehouden met de noodzaak om te enten met sulfaatreducerende biomassa. Deze optie is in fase 1.2 als scenario naar voren gekomen. Voor de details over de noodzaak en mogelijkheid om te enten met sulfaatreducerende biomassa, wordt verwezen naar de rapportage van deelresultaat 1.2 van Wageningen Universiteit.



Figuur 4. Ligging van de pilotlocatie in verhouding tot het stroomgebied van nabij gelegen rivier.

In het definitieve ontwerp van de pilot is het P3-principe gehandhaafd. Essentieel bij het uitvoeren van een P3-test is dat de geohydrologische situatie in kaart is gebracht, zodat de grootte en de richting van de grondwaterstroming bekend zijn. Tijdens het evalueren van de relevante gegevens van de proeflocatie bleek, dat de beschikbare gegevens over grondwaterstromingsrichting niet meer actueel waren.

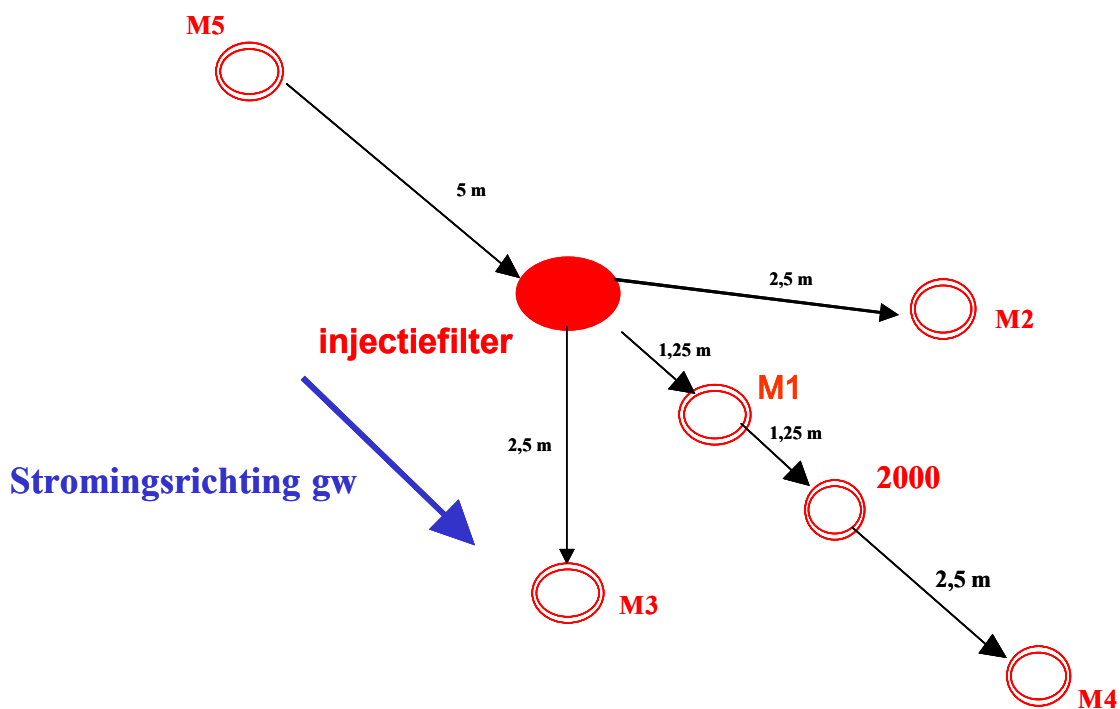
Bekend is dat het grondwater door het goed doorlatende zandpakket met vrij hoge snelheid richting een nabij gelegen rivier stroomt (zie figuur 4).

Bij het ontwerp van het proefveld is uitgegaan van de volgende bestaande (voornamelijk geohydrologische) gegevens:

- de grondwaterstand is circa 7 m- mv;
- de zinkverontreiniging is verticaal verspreid tot een diepte van 17 m-mv;
- de doorlatendheidsconstante (K) is 35 m/dag;
- de grondwaterstroomsnelheid is circa 60 m/jaar;
- de stromingsrichting van het grondwater is zuidoostelijk;
- er is geen versturende invloed op de stromingsrichting van de bestaande onttrekking met 2 deepwells ten behoeve van de huidige Pump & Treat sanering.

Om deze geohydrologische uitgangspunten te toetsen, is een waterpassing uitgevoerd. Op basis van de uitkomsten blijkt, dat de stromingsrichting van het grondwater inderdaad zuidoostelijk is en de snelheid circa 60 m/jaar bedraagt.

Na verwerking van deze resultaten is het definitieve proefveld aangelegd. In figuur 5 is de situering van de verschillende filters te zien.



Injectiefilter 8-12 m-mv

M1 (8.5-9.5 0 m-mv):

1.25 m afstand van injectiefilter (stroomafwaarts)

PB 2000 (8,5-9,5 m-mv):

2,5 m stroomafwaarts van het injectiefilter

M2 (8.5-9.5 m-mv):

2.5 m afstand van injectiefilter (stroomafwaarts)

M3 (8.5-9.5 m-mv):

2.5 m afstand van injectiefilter (stroomafwaarts)

M4 (9.0-10.0 m-mv):

5.0 m afstand van injectiefilter (stroomafwaarts)

M5 (8.5-9.5 m-mv):

5.0 m afstand van injectiefilter (stroomopwaarts)

Figuur 5. : Situering van de diverse filters op de pilotlokatie.



Het proefveld bestaat uit 5 monitoringsfilters en 1 injectiefilter. Voor het injectiefilter is, om de kans op verstopping door biomassagroei te voorkomen, een diameter van 180 mm gekozen, met een filterstelling van 8-10 m-mv. De monitoringsfilters hebben een diameter van 60 mm en een filterstelling van 9-10 m-mv. De onderlinge afstand is zodanig gekozen, dat een goede verhouding tussen de invloedsstraal van de injectie en de grondwaterstroming wordt verkregen.

Per injectie is 8 m³ grondwater met hulpstoffen geïnjecteerd, overeenkomend met een verwachte invloedstraal van ruim 2 meter. Hierbij is verondersteld dat het geïnjecteerde grondwater ruimtelijk gezien eerst een cilindervorm aanneemt met een straal van 2,2 meter en een lengte van 2 meter.

2.3 Hulpstoffenreceptuur

Totaal zijn tijdens de pilotproef twee injecties uitgevoerd. In tabel 1 zijn de geïnjecteerde stoffen en hoeveelheden vermeld. De doseringen zijn gebaseerd op het labonderzoek van WU (fase 1.2). De dosering is daarna gecorrigeerd voor mogelijke verdunning na injectie met ongeveer een factor 3.

De 1^e injectie bestond uit melasse, natriumsulfaat en een hoeveelheid extra voedingsoplossing. Deze voedingsoplossing is zeer waarschijnlijk nodig om de sulfaatreductie snel op gang te krijgen, maar is daarna niet meer nodig. Op aangeven van Wageningen Universiteit is bij de 2^e injectie de dosering van de voedingsoplossing achterwege gelaten.

Tabel 1. Geïnjecteerde hulpstoffen tijdens de ISMP-pilotproef (hoeveelheden per 8 m³ onttrokken en geïnfiltreerd grondwater).

Hulpstof	1 ^e injectie (13-03-2002)	2 ^e injectie (22-05-2002)
Gezuiverde melasse*	16 kg	32 kg
Natriumsulfaat	4 kg	8 kg
Voedingsoplossing Wageningen Universiteit	400 ml	-

* Samenstelling melasse: zie bijlage 3.

2.4 Monitoringsprogramma

2.4.1 Bemonsterings- en meetmethoden

Grondwatermonsters zijn genomen in alle bestaande filters volgens aangepaste NEN-5744-1991. Vanwege een aanzienlijk op te pompen volume aan grondwater uit zowel het onttrekkingsfilter als het filter 2000, is besloten om zoveel water te onttrekken totdat een constante redoxpotentiaal is gemeten. Vanaf dat moment is er een monster uit het betreffende filter genomen. Redox, zuurstofgehalte, pH en EC zijn on-site bepaald met een doorstroom-cel. De analyse van de chemische parameters is door ANALYTICO uitgevoerd. De gedetailleerde meetresultaten zijn in bijlage 2 terug te vinden.

2.4.2 Nul- en eindmonitoring

Een nulmonitoring is in de eerste plaats uitgevoerd om de representativiteit van de pilotlocatie en om de initiële zinkconcentratie te bepalen om de hulpstoffenreceptuur te kunnen opstellen. Om goede verschilmetingen te krijgen is de pilotproef uitgevoerd op een plaats waar hoge concentraties zijn gemeten (tot 180.000 µg/l zink).

Naast de standaard grondwaterparameters (zie tabel 2) zijn in de nul- en eindmonitoring uitgebreidere analyses uitgevoerd. Dit is gedaan om mogelijke veranderingen op overige grondwaterkwaliteitsparameters, zoals andere (zware) metalen dan zink, te kunnen vaststellen. Dit betrof een uitgebreider pakket aan analyses dan tijdens de pilot zelf is geanalyseerd. De parameters die in de nul- en eindmonitoring extra zijn meegenomen, zijn in bijlage 1 vermeld.

Tabel 2. Standaard grondwaterparameters ISMP-pilot tijdens de pilotproef (nulmonitoring, eindmonitoring).

Redox	Sulfaat
Zuurstof	DOC
EC	Zink
Temperatuur	(pH)*

* Gegevens periode 1 niet in bijlage 2 opgenomen i.v.m foutieve pH meting

Periode 1: Vastlegging van zink

De doelstelling van deze periode was om de condities voor het ISMP-proces te optimaliseren om een zo laag mogelijke zinkconcentratie te bereiken, in ieder geval het niveau dat ook in het labonderzoek bereikt is: lager dan de streefwaarde (= 65 µg/l). In tabel 2 zijn de monitoringsparameters vermeld in deze periode.

In deze periode was het monitoringsprogramma gericht op het volgen van een aantal sleutelparameters om het al dan niet optreden van zinkprecipitatie vast te stellen. Het belangrijkste proces daarbij is de microbiologische sulfaatreductie.

Periode 2: Irreversibiliteit van het zinkprecipitatieproces

In deze periode zijn in principe dezelfde parameters gemeten als in periode 1. Deze periode is echter gericht op het bepalen van de tijdsduur, waarna de condities terugkeerden naar de oorspronkelijke nul-situatie: hoge redox potentiaal, (>>0 mV), zuurstofgehalte >1 mg/l, zinkgehalte circa 40.000 µg/l.

3 Resultaten

3.1 Nulmonitoring

De complete resultatentabel van de nulmonitoring is in bijlage 1 te vinden. In tabel 3 staan de concentraties van de belangrijkste ISMP-parameters van de monitoringsfilters en het injectiefilter vermeld.

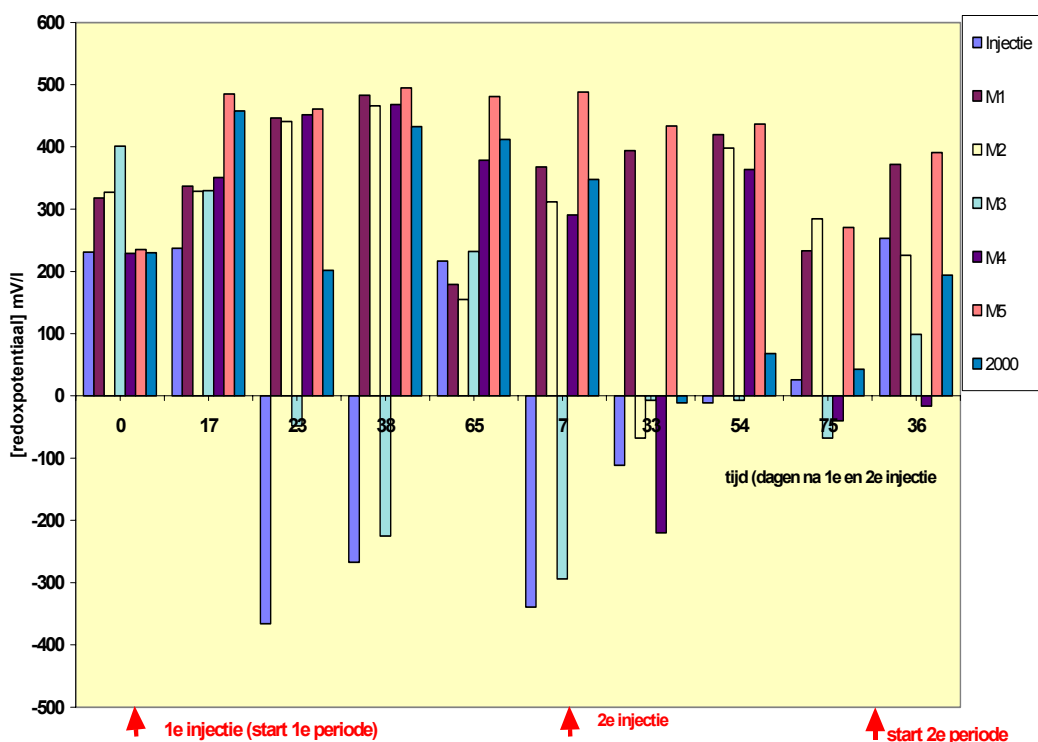
Tabel 3. Resultaten nulmonitoring 23-2-2000 pilotlocatie (belangrijkste parameters).

Filter	Redoxpotentiaal mV	Zinkconcentratie µg/l	Sulfaat mg/l
M1	+318	68.000	37
M2	+327	63.000	36
M3	+401	42.000	47
M4	+229	30.000	46
M5	+235	33.000	46
2000	+230	47.000	16
Injectie	+231	33.000	18
Monster labonderzoek WU (september 2000)	+ 460	31.280	45 (gemeten als opgelost S= 18 mg/l)

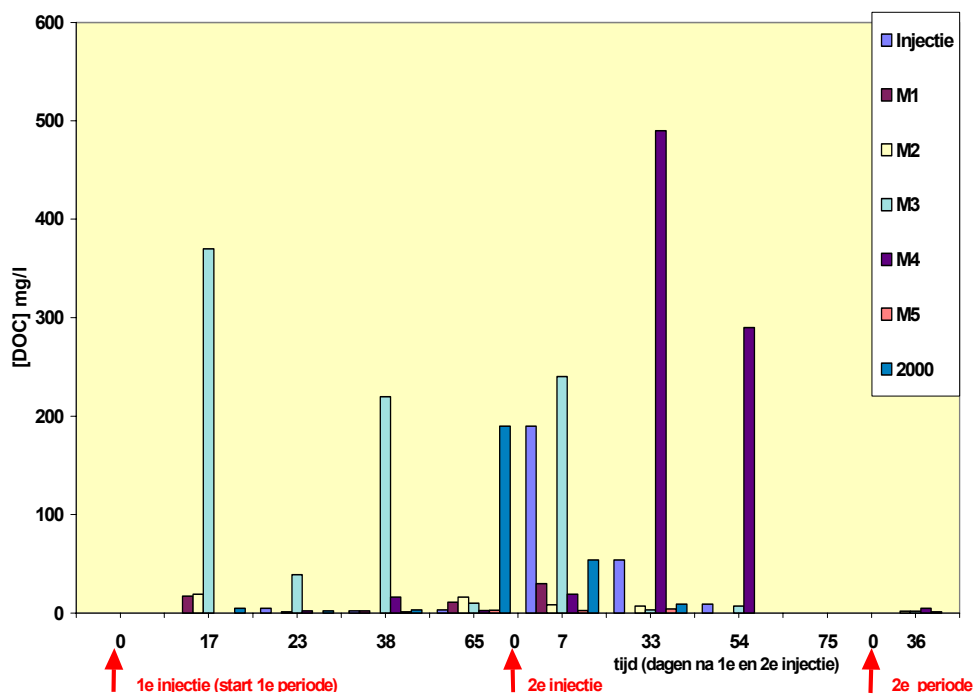
Op basis van de resultaten is geconcludeerd dat de concentraties aan zink en sulfaat representatief zijn voor de locatie. Deze bevinden zich allen in dezelfde orde van grootte. De gevonden verschillen zijn te verklaren uit de heterogeniteit van de bodem, waardoor ruimtelijke verschillen in de zinkconcentratie kunnen ontstaan. Ook de overige parameters laten geen belangrijke verschillen zien. Het proefveld is derhalve in zijn geheel (alle filters) als representatief beschouwd voor de gehele locatie.

3.2 Periode 1: vastlegging van zink

In de figuren 6 tot en met 9 is het verloop in de tijd van de gevolgde grondwaterparameters, grafisch weergegeven. De ontwikkeling van de redoxpotentiaal, het sulfaat-, het DOC- en het zinkgehalte zijn gevolgd. Het pH-verloop is niet weergegeven, omdat er twijfels bestaan over de betrouwbaarheid van de gebruikte meetapparatuur gedurende deze periode.



Figuur 6. Verloop redoxpotentiaal in het proefveld tijdens periode 1 van de pilotproef.



Figuur 7. Verloop DOC-gehalte in het proefveld tijdens periode 1 van de pilotproef.



A&G Milieutechniek

1^o Injectie

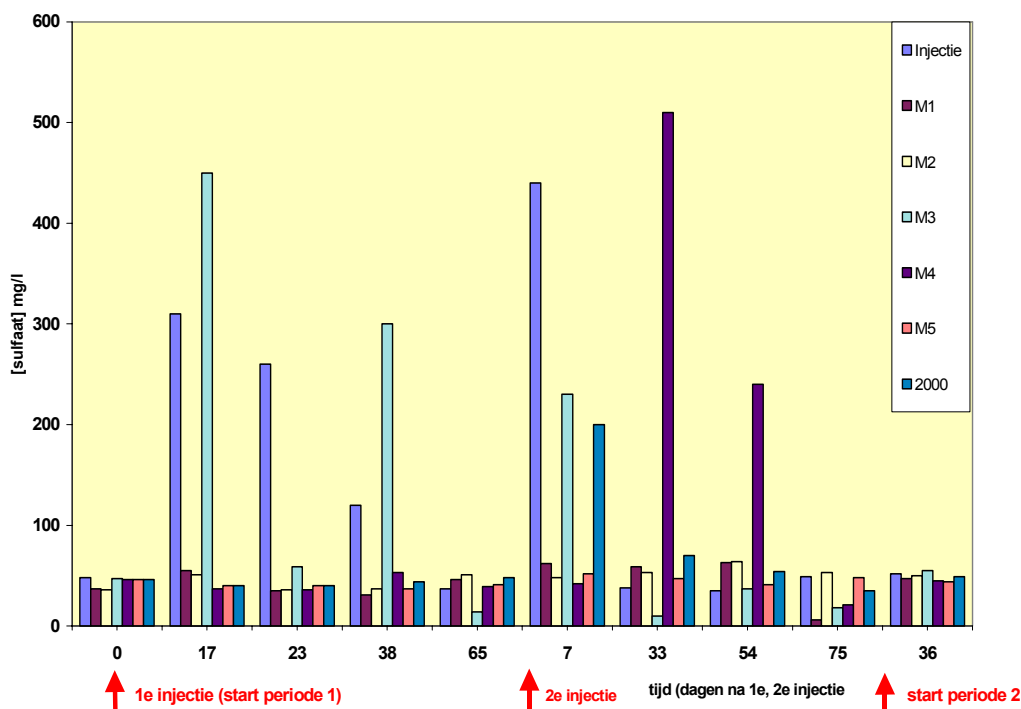
De 1^o injectie van melasse, natriumsulfaat en nutriëntenoplossing heeft op 25 februari 2002 plaatsgevonden. Een indicatie voor het opstarten van het sleutelproces voor ISMP, de microbiologische sulfaatreductie, kan worden gezien in het verloop van de redoxpotentiaal. Deze daalt in het injectiefilter binnen 4 weken tot een negatieve waarde (< -300 mV, zie figuur 6). Op dit lage niveau is het optreden van sulfaatreductie waarschijnlijk. In een bodemonster van de locatie is in het lab aangetoond dat een redox vanaf -100 mV of lager, de sulfaatreductie goed verloopt. De sulfidevorming zal dan ook plaatsvinden en er zal zinkprecipitatie optreden.

Behalve in het injectiefilter is ook een sterke daling van de redoxpotentiaal in het monitoringsfilter M3 te zien. Dit filter is het meest nabijgelegen monitoringsfilter en ligt als zodanig binnen de invloedsstraal van de injectie.

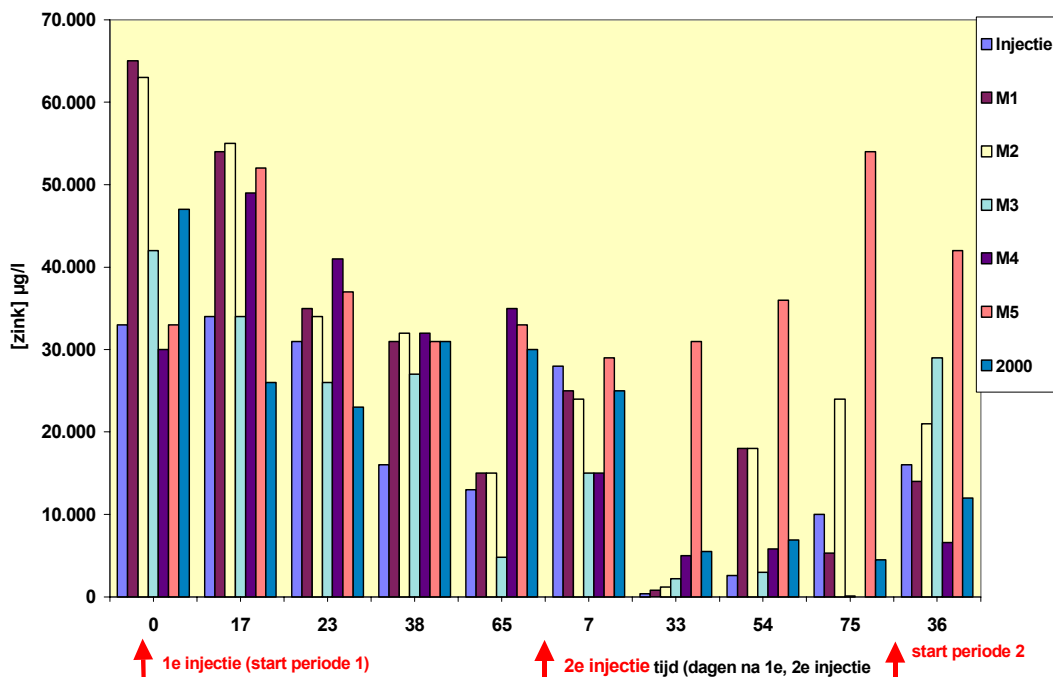
Het DOC-gehalte is een maat voor de concentratie aan suikers, die met de melasse zijn geïnjecteerd. Het DOC-gehalte is daarmee een maat voor de hoeveelheid beschikbare koolstofbron voor de sulfaatreducerende biomassa en geeft aan of sulfaatreductie kan optreden. Ook het verloop van het DOC-gehalte (figuur 7) laat zien dat de invloedsstraal in eerste instantie niet verder reikt dan tot M3. Het stroomopwaarts gelegen referentiefilter M5 laat geen verhoging zien van het DOC-gehalte (2 mg/l) en redox (circa + 350 mV). Na 9 weken is ook in filter 2000 een verhoging van het DOC-gehalte te zien, hetgeen een indicatie is, dat de grondwaterstroming optreedt in de verwachte zuidoostelijke richting (filter 2000 en M4). De uiteindelijke DOC-concentraties liggen onder de concentraties van 500 mg/l, die verwacht werden bij een dosering van 2 kg /m³ melasse. De DOC-concentraties waren in het injectiefilter en in M3 optimaal voor het ISMP-proces gedurende de periode van circa 70 dagen na de 1^o injectie.

Er vindt echter in meerdere filters waaronder het injectiefilter, M1, M2, M3 en 2000, een significante daling van het zinkgehalte plaats (figuur 9). De sterkste daling is in M3 opgetreden, waar het zinkgehalte met 89% daalt, van 42.000 µg/l naar 4.800 µg/l.

Het verloop van het sulfaatgehalte (figuur 8) is moeilijker te koppelen aan het optreden van sulfaatreductie, omdat een daling van het sulfaatgehalte veroorzaakt kan worden door verdunning met omgevingswater met een veel lager sulfaatgehalte. Direct na injectie is een verhoogd sulfaatgehalte te verwachten door dosering van natriumsulfaat. Dit is goed te zien voor het injectiefilter, voor M3 en voor M4. Door verdunning met toestromend grondwater neemt het sulfaatgehalte snel af tot de achtergrondswaarde (40-50 mg/l).



Figuur 8. Verloop sulfaatgehalte in het proefveld tijdens periode 1 van de pilotproef.



Figuur 9. Verloop zinkgehalte in het proefveld tijdens periode 1 van de pilotproef.



A&G Milieutechniek

2^e Injectie

Op basis van de resultaten in de periode tot 10 weken na de 1^e injectie van hulpstoffen, is geconcludeerd dat er een 2^e injectie nodig was. De concentratie melasse (koolstofbron) moest verhoogd worden om de ISMP-condities verder te optimaliseren. Hierbij geldt de beperking, dat de dosering van melasse niet zonder restrictie kan worden verhoogd. Uit het onderzoek van de Wageningen Universiteit is gebleken, dat bij hoge startconcentraties melasse (5 g/l of hoger) de sulfaatreductie waarschijnlijk geremd wordt.

Bij de 2^e injectie is een verdubbeling van de dosering toegepast in vergelijking met de 1^e injectie. Na de 2^e injectie komt het proces sneller op gang. Dit blijkt uit de snellere redoxdaling in het injectiefilter (figuur 6) en in M3, dus een indicatie dat het sulfaatreductieproces beter geadapteerd is dan na de 1^e injectie. Bovendien blijkt dat nu ook in de filters 2000 en M4 de redox daalt; dit zijn stroomafwaarts van het injectiefilter gelegen filters. De verbeterde condities voor het ISMP-proces na de 2^e injectie zijn bereikt.

In het injectiefilter wordt nu 450 mg/l DOC aangetroffen en bedraagt het sulfaatgehalte 440 mg/l. Op basis van de geïnjecteerde hoeveelheden werd een DOC-concentratie verwacht van 1.300 mg/l en een sulfaatgehalte van 336 mg/l. De DOC-concentratie is een factor 3 lager dan moet worden verwacht, op basis van de werkelijke hoeveelheid melasse. Er is dus een groot deel van de DOC uit melasse niet terug te vinden in het grondwater. Mogelijk is verdunning met toestromend grondwater en adsorptie aan de matrix hier een verklaring voor. Deze geadsorbeerde koolstofbron (DOC) is mogelijk wel beschikbaar voor sulfaatreducerende bacteriën op de langere termijn en deze dient mogelijk als buffer voor de koolstofbron. Deze kan door desorptie weer vrijkomen in de waterfase.

Door optredende precipitatie en adsorptie van zink neemt de zinkconcentratie in het grondwater na de 2^e injectie in het injectiefilter en M3 af (zie figuur 9). Bovendien is er ook een daling van de zinkconcentratie in filter 2000, M2 en M4 te zien. In filter M5, het referentie-filter, is de zinkconcentratie vrijwel onveranderd gebleven, ook na de 2^e injectie.

In M4 daalde de zinkconcentratie verder tot onder de detectiegrens voor zink (< 10 µg/l). Rondom dit filter zijn de meest optimale condities voor zinkprecipitatie bereikt.

3.3 Periode 2: Irreversibiliteit van het zinkprecipitatieproces

Periode 2 is ingegaan vanaf het tijdstip dat de laagste zinkconcentraties zijn gemeten in M4. Vanaf dit tijdstip is onderzocht in hoeverre en in welk tempo de condities voor het ISMP-proces verslechteren, zodat het met sulfide geprecipiteerde zink weer in oplossing gaat.

Dit komt in feite neer op het vaststellen of door toestroming van grondwater met een hoge redox en laag DOC-gehalte het geprecipiteerde zink met vergelijkbare snelheid weer vrijkomt.

In de kolomproeven van het labonderzoek uit fase 1.2 is gebleken, dat de condities een zekere periode optimaal kunnen blijven. De toevoer van aëroob zinkhoudend grondwater, afkomstig van de locatie gedurende een periode van enige maanden, leidde niet direct tot het weer oplossen van zink. Er is geconcludeerd dat het geprecipiteerde zink enige maanden redelijk stabiel kan blijven, mits de redox voldoende laag blijft (<- 100 mV).

Strikt genomen is in de 2^e periode van de pilotproef niet zozeer de irreversibiliteit onderzocht, omdat eenmaal geprecipiteerd zink onder aërobe omstandigheden, theoretisch weer vrijkomt. Hoogstens is de snelheid van het weer in oplossing gaan van zink, door oxidatie van sulfide naar sulfaat mogelijk een traag proces. Hierdoor gaat verdunning van zink een rol spelen. De concentratie zink kan dan eventueel op een lager niveau terugkomen.

In periode 2 is na 36 dagen een monitoringsronde uitgevoerd. In tabel 4 zijn de resultaten van het meest kenmerkende monitoringsfilter M4 vermeld. Ter vergelijking met de start van periode 2 zijn ook de resultaten van M3 en M5 (referentiefilter) meegenomen.

Tabel 4. Ontwikkeling ISMP-condities in M4 tijdens periode 2 in vergelijking met monitoringsfilter M3 (1,25 meter stroomopwaarts van M4 gelegen) en M5 (referentiefilter, 5 meter stroomopwaarts van het injectiefilter).

	Redox-potentiaal	DOC (mg/l)	pH	Sulfaat (mg/l)	Zink (µg/l)
M4 Start periode 2 (eindmonitoring periode 1)	-40	-	5,1	21	<10
M4 Monitoring periode 2 (dag 36, periode 2, 112 dagen na 2 ^e injectie)	-16	5	4,6	45	6.600
M3 dag 36, periode 2	+99	2	4,3	55	29.000
M5 dag 36, periode 2	+390	1	3,0	44	42.000

Na 36 dagen in de 2^e periode, ofwel 112 dagen na de 2^e injectie, verslechteren de condities voor het ISMP-proces, hetgeen samenging met een verhoging van de zinkconcentratie. De waargenomen verhoging is beduidend lager dan de zinkconcentratie in het toestromende grondwater. Aangezien er geen gesloten zinkbalans kan worden opgesteld, is dit niet goed te onderbouwen met een berekening.

Uit de resultaten van periode 2 is af te leiden dat gedurende 8 weken na een injectie van hulpstoffen (gerekend vanaf de 2^e injectie), geen stijging van de zinkconcentratie is te verwachten.

4 Haalbaarheid ISMP als saneringstechniek voor de locatie

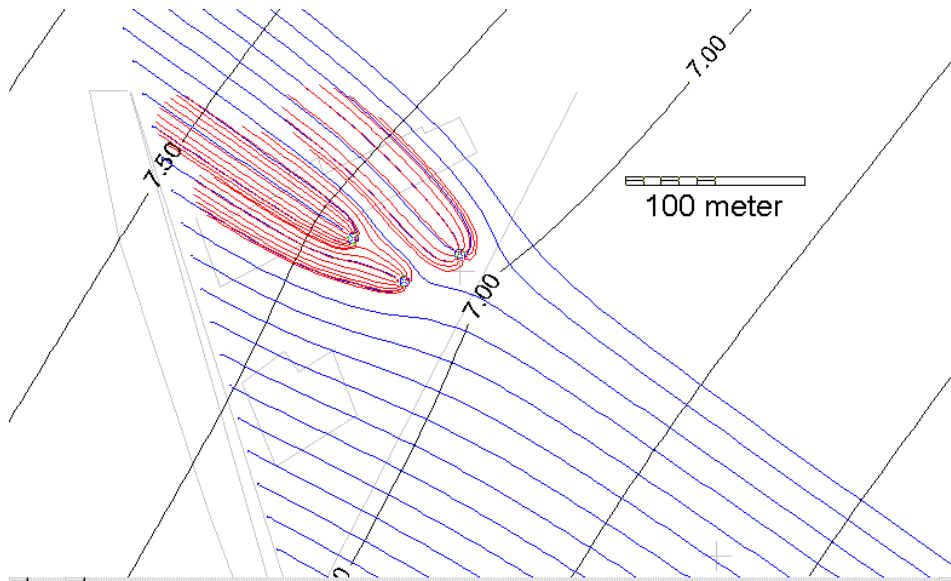
De engere doelstelling van het project is om de haalbaarheid van ISMP als goedkoper saneringsalternatief voor het huidige “Pump&Treat”-systeem te onderzoeken.

De resultaten van de pilot geven voldoende basis om het proces op te kunnen schalen naar de gehele locatie. In de pilot is vastgesteld dat er een hulpstoffen-receptuur voor het ISMP-proces beschikbaar is, die de zinkconcentratie in het grondwater in meer dan voldoende mate terugbrengt (<< streefwaarde voor zink = 65 µg/l). Er is echter ook gebleken, dat door de vrij hoge “verdunningssnelheid” de concentratie van de essentiële stoffen, die nodig zijn voor het goed verlopen van het ISMP-proces, sulfaat en een koolstofbron, binnen een relatief korte periode (8 weken) kan dalen tot de oorspronkelijke lage achtergrondconcentraties. De mogelijkheid om herinjecties van hulpstoffen uit te voeren of eventueel continue injectie met een lage dosis, is dan een belangrijk deel van het praktijkontwerp.

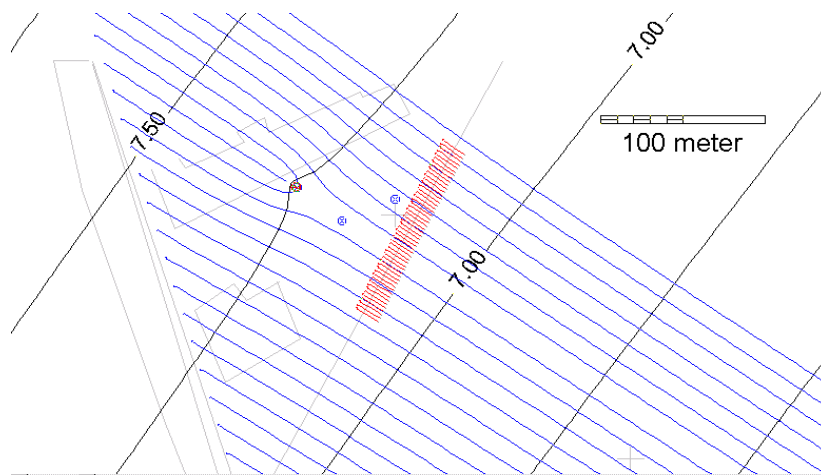
Cruciaal voor de praktijktoepassing is de wijze waarop de benodigde hulpstoffen aan het grondwater worden gedoseerd. Hierbij moet worden gezocht naar een optimalisatie van enerzijds de effectiviteit van ISMP en anderzijds de kosten van de injectie (aanleg + onderhoud systeem + hoeveelheid hulpstoffen).

Een mogelijke praktijkontwerp waarin deze optimalisatie toepasbaar is voor de betreffende locatie, is injectie van hulpstoffen in een “scherm”. Een scherm, of: reactieve barrière, kent verschillende uitvoeringsvormen. In SKB-verband is een project uitgevoerd waarin een reactieve barrière bestaat uit een in-situ aangebrachte verticale filters of een speciaal civieltechnische constructie (maximaal dikte barrière enige meters), gevuld met een specifiek materiaal. Grondwater, verontreinigd met zware metalen, wordt actief of passief door het scherm geleid. In een dergelijk scherm kan dit zowel met een fysisch/chemisch als met een biologisch proces worden vastgelegd. Voor een gedetailleerde beschrijving van de niet-biologische variant van een scherm wordt verwezen naar de eindrapportage van dit project (SKB project nr. SN-003, referentie 3).

Ter verduidelijking van wat een ISMP scherm globaal inhoudt, is in figuur 10a en 10b schematisch de ligging van het scherm geprojecteerd op locatie ten opzichte van het huidige Pump&Treat-systeem.



Figuur 10a. Situering huidige Pump&Treat-systeem op de onderzoekslocatie.



Figuur 10b. Situering beoogd ISMP-scherm op de onderzoekslocatie.



5 Samenvatting en conclusies

In de pilotproef, die in het kader van fase 2.1 van het ISMP-project is uitgevoerd, is onder veldcondities de effectiviteit onderzocht van de in fase 1 door Wageningen Universiteit ontwikkelde hulpstoffenreceptuur. Deze hulpstoffen bestaan uit melasse, natriumsulfaat en een specifieke nutriëntenoplossing die in de laboratoriumfase door Wageningen Universiteit is ontwikkeld.

De pilotproef is uitgevoerd als een zogenaamde Pull-Push-Pull(P3)-proef. In de proef zijn 2 perioden onderscheiden. De 1^e periode waarin de mate van vastlegging van zink door het ISMP-proces is onderzocht na injectie van de hulpstoffen en een 2^e periode waarin de irreversibiliteit is getest.

Tijdens de 1^e periode hebben er 2 injecties plaatsgevonden.

Na de 1^e injectie is binnen 4 weken het ISMP-proces aantoonbaar opgetreden. Een beperkte adaptatiefase is nodig voordat een daling van de zinkconcentratie, gemeten in het grondwater binnen de proeflocatie, kon worden vastgesteld. De daling van de zinkconcentratie was direct het gevolg van optredende sulfidevorming door microbiologische sulfaatreductie, die werd gestimuleerd door de injectie van de hulpstoffen. Omdat bij de 1^e injectie rekening is gehouden met een beperkte verdunning van de hulpstoffen, bleek een 2^e injectie noodzakelijk om de condities voor de precipitatie van zinksulfide (het ISMP-proces) verder te optimaliseren. De condities voor zinkprecipitatie zijn na de 2^e injectie verder verbeterd. Er is een daling van het zinkconcentratie vastgesteld van circa 40.000 µg/l naar < 10 µg/l, een concentratie die ver beneden de streefwaarde voor zink ligt (65 µg/l). Deze daling komt overeen met een reductie van de zinkconcentratie van meer dan 99%.

In periode 2 van de pilotproef is de stabiliteit van het geprecipiteerde zink gemonitord. In deze periode bleek, dat de zinkconcentratie na 5 weken een stijgende tendens vertoonde. Deze stijging was waarschijnlijk het gevolg van de toestroom van 'aëroob' zinkhoudend grondwater uit de omgeving van de pilotlocatie. Omdat het niet mogelijk was om op basis van de pilotproefresultaten een 'gesloten' balans van het zink op te stellen, is het overheersen van dit effect op de zinkconcentratie niet met een berekening aan te tonen.

Als het uitgangspunt is dat vooral het irreversibele karakter van het ISMP-proces van belang is, vormt dit een ondergeschikt aspect. De centrale vraag bij dit proces is, hoe snel zink weer in oplossing gaat, als de condities naar de oorspronkelijk aërobe condities zijn teruggekeerd. Aangenomen kan worden dat zink weer in oplossing gaat door het reversibele karakter van zinkprecipitatie. Hoogstens is de snelheid waarbij zink weer vrij komt, lager dan de precipatiesnelheid.



A&G Milieutechniek

Voor ISMP is echter een andere benadering van het begrip irreversibiliteit van het proces nodig. In feite is het van belang in welke mate en met welke frequentie de condities voor het optimaal verloop van het ISMP-proces moeten worden bijgestuurd, zodanig dat toestromend 'aëroob' grondwater niet direct leidt tot een stijging van de zink (metaal)concentraties. Als irreversibiliteit op deze wijze wordt beschouwd, kan het vertaald worden naar een praktische richtlijn voor herinjectie van hulpstoffen.

Uit de pilotproef is af te leiden dat voor de proeflocatie na 2 maanden herinjectie nodig is. De verwachting is dat deze 2-maandelijks frequentie in de tijd zal afnemen, mogelijk door het vrijkomen van in eerste instantie niet afbreekbare bestanddelen uit de melasse. Deze bestanddelen kunnen alsnog als koolstofbron beschikbaar komen. Gezien de hoge snelheid van de grondwaterstroming (ongeveer 60 m/j of 0,2 m/dag) op de pilotlocatie, zal de frequentie voor herinjectie voor andere locaties mogelijk aanzienlijk lager kunnen zijn.

Uit de pilotproef volgt dat ISMP voor sanering van de zinkverontreiniging op de pilotlocatie kan werken. Binnen 4 weken zijn de veld-condities zodanig te optimaliseren, dat deze voor zinkprecipitatie optimaal zijn (redox < -100 mV pH > 5). Door de hoge grondwaterstromingssnelheid (circa 30 m/jaar) is het cruciaal om herhaaldelijk hulpstoffen (koolstofbron + sulfaat) te doseren, omdat de concentraties aan koolstofbron en sulfaat snel te laag zullen worden om het proces nog te laten verlopen.

De resultaten van de pilotproef zijn een goede basis voor het opschalen van het ISMP-proces. ISMP is daarmee mogelijk een geschikte techniek om de zinkverontreiniging van de locatie aan te pakken.

Gezien de geohydrologische kenmerken van de bodem en de vereiste continuïteit van het bedrijf op de locatie, is een ISMP-scherm een logische keuze. In dit scherm dat op een bepaald deel van de locatie kan worden aangelegd, kunnen de condities voor ISMP op efficiënte en effectieve wijze worden geoptimaliseerd.



6 Referentielijst

1. Fase 1.1: Theoretische beschouwing en opstellen vuistregel ISMP-project (2000). ARCADIS Heidemij Advies, nr. 11034/OA0/002/000038pn.
2. Beheersing van een mobiele zinkverontreiniging in de bodem met in-situ metaal precipitatie, E. Temminghoff, G Janssen. (2001).
Laboratoriumstudie fase 1. 2 SKB-project SV064 (*bevat tevens de rapportage van: Aanvullend onderzoek SKB-project SV064, opdracht nr. S084*) Wageningen Universiteit.
3. De actieve barrière, Westrate, F.A. Pereboom D. (2001). Eindrapport, project nr. SN203 SKB, Gouda.



Bijlage 1 Parameters nul- en eindmonitoring



A&G Milieutechniek

nulmonitoring

— **analytico**[®]**Analysecertificaat**

Uw projectnummer 110304.000038
 Uw projectnaam
 Uw ordernummer
 Datum monstername 25-02-2002
 Monsternemer JP

Certificaatnummer 2002012082
 Startdatum 27-02-2002
 Rapportagedatum 07-03-2002/09:52
 Bijlage 1
 Pagina 1/2

Analyse	Eenheid	1	2	3	4	5
Metalen						
Q Arseen (As)	µg/L	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
Q Cadmium (Cd)	µg/L	8.2	8.5	5.9	4.6	4.8
Q Chroom (Cr)	µg/L	10	10	3.9	1.4	1.6
Q Koper (Cu)	µg/L	38	39	21	12	13
Q Kwik (Hg)	µg/L	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050
Q Lood (Pb)	µg/L	120	120	100	16	18
Q Nikkel (Ni)	µg/L	160	170	120	94	97
Q Zink (Zn)	µg/L	65000	63000	42000	30000	33000
Q Mangaan (Mn)	mg/L	4.7	4.7	3.9	3.5	3.9
Q Calcium (Ca)	mg/L	76	76	46	62	65
Q IJzer (Fe) na ontsluiting	mg/L	15	15	1.9	1.3	1.6
Q Fosfor totaal (P)	mg/L	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050
Q (P04)	mg/L	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15
Q (P205)	mg/L	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12
Anorganische verbindingen & natte chemie						
Q Ammonium (NH4-N)	mg N/L	7.3	7.4	5.7	3.4	3.2
Q (NH4)	mg/L	9.4	9.6	7.3	4.4	4.1
Q Nitraat (NO3-N)	mg N/L	3.7	3.7	4.4	3.6	3.6
Q (NO3)	mg/L	17	16	20	16	16
Q Chloride	mg/L	380	410	270	180	180
Q Nitriet (NO2-N)	mg N/L	<0.030	<0.030	<0.030	0.094	0.094
Q (NO2)	mg/L	<0.10	<0.10	<0.10	0.31	0.31
Q Carbonaat	mg/L	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
Q Sulfaat opgelost (SO4)	mg SO4/L	37	36	47	46	46
Q Sulfaat opgelost (SO4-S)	mg S/L	12	12	16	15	15
Q Sulfide (vrij)	mg/L	<0.010	<0.010	<0.010	0.010	0.012
Q Stikstof volgens Kjeldahl (N)	mg/L	7.6	7.0	5.6	3.3	2.8

Nr. Monsteromschrijving

1 M1
 2 M2
 3 M3
 4 M4
 5 M5

Analytico-nr.

737277
 737278
 737279
 737280
 737281

Q: door STERLAB geaccrediteerde verrichting

R: AP04 geaccrediteerde verrichting

De toegepaste onderzoeksmethoden staan vermeld in ons overzicht "Specificaties Analysemethoden", juli 2001



A&G Milieutechniek

— **analytico**®**Analysecertificaat**

Uw projectnummer 110304.000038
 Uw projectnaam
 Uw ordernummer
 Datum monstername 25-02-2002
 Monsternemer JP

Certificaatnummer 2002012082
 Startdatum 27-02-2002
 Rapportagedatum 07-03-2002/09:52
 Bijlage 1
 Pagina 2/2

Analyse	Eenheid	6	7
Metalen			
Q Arseen (As)	µg/L	<5.0	<5.0
Q Cadmium (Cd)	µg/L	6.4	4.6
Q Chroom (Cr)	µg/L	5.5	1.2
Q Koper (Cu)	µg/L	25	12
Q Kwik (Hg)	µg/L	<0.050	<0.050
Q Lood (Pb)	µg/L	120	16
Q Nikkel (Ni)	µg/L	120	95
Q Zink (Zn)	µg/L	47000	33000
Q Mangaan (Mn)	mg/L	4.2	3.9
Q Calcium (Ca)	mg/L	48	62
Q IJzer (Fe) na ontsluiting	mg/L	2.9	1.5
Q Fosfor totaal (P)	mg/L	<0.050	<0.050
Q (P04)	mg/L	<0.15	<0.15
Q (P205)	mg/L	<0.12	<0.12
Anorganische verbindingen & natte chemie			
Q Ammonium (NH4-N)	mg N/L	5.5	3.2
Q (NH4)	mg/L	7.1	4.1
Q Nitraat (NO3-N)	mg N/L	4.0	3.5
Q (NO3)	mg/L	18	16
Q Chloride	mg/L	270	180
Q Nitriet (NO2-N)	mg N/L	<0.030	0.095
Q (NO2)	mg/L	<0.10	0.31
Q Carbonaat	mg/L	<5.0	<5.0
Q Sulfaat opgelost (S04)	mg S04/L	48	46
Q Sulfaat opgelost (S04-S)	mg S/L	16	15
Q Sulfide (vrij)	mg/L	<0.010	0.017
Q Stikstof volgens Kjeldahl (N)	mg/L	5.2	3.1

Nr. Monsteromschrijving

6 2000 (8-9)
 7 Injectiefilter

Analytico-nr.

737282
 737283

Analytico Milieu B.V.

Gildeweg 44-46
 3771 NB Barneveld
 P.O. Box 459
 3770 AL Barneveld NL

Tel. +31 (0)34 242 63 00
 Fax +31 (0)34 242 63 99
 E-mail info@analytico.com
 Site www.analytico.com

ABN AMRO 54 85 74 456
 VAT/BTW No. NL 8037.24.263.B06
 KYK No. 09088623
 RvA Reg. No. L010

Q: door STERLAB geaccrediteerde verrichting
 A: AP04 geaccrediteerde verrichting

De toegepaste onderzoeksmethoden staan vermeld in ons overzicht "Specificaties Analysemethoden", juli 2001

**Accoord
 Pr. coörd.**

HA

The Analytico laboratories are EN 45001 accredited, ISO 9001 certified and qualified by STERLAB, Lloyd's RQA, OVAM and AMINAL and operate in compliance with the OECD-GLP principles. All offers and agreements are subject to our General Conditions directly available upon request.



A&G Milieutechniek

Eindmonitoring

- analytico®

Analysecertificaat

Uw projectnummer 110304.000038
 Uw projectnaam
 Uw ordernummer
 Datum monstername 13-08-2002
 Monstername ARCADIS

Certificaatnummer 2002055656
 Startdatum 22-08-2002
 Rapportagedatum 23-08-2002/10:29
 Bijlage Ja
 Pagina 1/2

Analyse	Eenheid	1	2	3	4	5
Metalen						
Q Arseen (As)	µg/L	18	<5.0	<5.0	14	<5.0
Q Cadmium (Cd)	µg/L	<0.40	3.1	<0.40	<0.40	6.7
Q Chroom (Cr)	µg/L	<1.0	1.6	2.4	12	4.1
Q Koper (Cu)	µg/L	<5.0	7.2	<5.0	<5.0	26
Q Kwik (Hg)	µg/L	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050
Q Lood (Pb)	µg/L	<5.0	28	<5.0	<5.0	120
Q Nikkel (Ni)	µg/L	35	64	34	38	150
Q Zink (Zn)	µg/L	10000	24000	120	<10	54000
Q Mangaan (Mn)	mg/L	1.0	2.0	0.61	0.37	4.9
Q Calcium (Ca)	mg/L	28	31	14	8.9	73
Q IJzer (Fe)	mg/L	5.8	2.3	13	34	0.99
Q Fosfor totaal (P)	mg/L	0.38	<0.050	0.40	1.1	0.082
Q (P04)	mg/L	1.2	<0.15	1.2	3.5	0.25
Q (P205)	mg/L	0.88	<0.12	0.92	2.6	0.19
Anorganische verbindingen & natte chemie						
Q Ammonium (NH4-N)	mg N/L	0.51	2.1	0.99	1.2	7.4
Q (NH4)	mg/L	0.66	2.7	1.3	1.5	9.5
Q Nitraat (NO3-N)	mg N/L	<0.10	3.1	<0.10	<0.10	2.7
Q (NO3)	mg/L	<0.44	14	<0.44	<0.44	12
Q Chloride	mg/L	59	99	57	120	310
Q Nitriet (NO2-N)	mg N/L	<0.030	0.036	<0.030	<0.030	<0.030
Q (NO2)	mg/L	<0.10	0.12	<0.10	<0.10	<0.10
Q Carbonaat	mg/L	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
Bicarbonaat (HCO3)	mg/L	16	<5.0	41	15	<5.0
Q Sulfaat opgelost (SO4)	mg SO4/L	49	53	18	21	48
Q Sulfaat opgelost (SO4-S)	mg S/L	16	18	6.0	7.1	16
Q Sulfide (vrij)	mg/L	<0.010	<0.010	0.29	0.070	<0.010
Q Stikstof volgens Kjeldahl (N)	mg/L	<1.0	1.6	<1.0	2.9	6.6

Nr.	Monsterschrijving	Analytico-nr.
1	Injectiefilter	943401
2	M2	943402
3	M3	943403
4	M4	943404
5	M5	943405

Analytico Milieu B.V.

Gildeweeg 44-46
 3771 NB Borneveld
 0 0 0 0 0 0

Tel. +31 (0)34 242 43 00
 Fax +31 (0)34 242 43 99
 E-mail info@analytico.com

RGN RMRD 34 05 74 454
 VRT/OTW No. M 9037.24.243.804
 KvK No. 09088423

Q: door STERLAB geaccrediteerde verrichting
 R: RPO4 geaccrediteerde verrichting

De toegepaste onderzoeksmethoden staan vermeld in
 ons overzicht "Specificaties Analysemethoden", maart 2002

Analytico Milieu s.v. is NEN-EN-ISO/IEC 17025 accredited by Sterlab,
 NEN-EN-ISO 9001:2000 certified by Lloyd's RQA and qualified by the
 Flemish Government (OVAM), the Brussels Capital Region Council
 (BIME) and the Luxembourg Government (MDV). All offers and agree-
 ments are subject to our General Conditions directly

— **analytico**[®]**Analysecertificaat**

Uw projectnummer 110304.000038
 Uw projectnaam
 Uw ordernummer
 Datum monstername 13-08-2002
 Monsternemer ARCADIS

Certificaatnummer 2002055656
 Startdatum 22-08-2002
 Rapportagedatum 23-08-2002/10:25
 Bijlage Ja
 Pagina 2/2

Analyse	Eenheid	6	7
Metalen			
Q Arseen (As)	µg/L	91	<5.0
Q Cadmium (Cd)	µg/L	0.49	1.0
Q Chroom (Cr)	µg/L	3.8	<1.0
Q Koper (Cu)	µg/L	<5.0	6.7
Q Kwik (Hg)	µg/L	<0.050	<0.050
Q Lood (Pb)	µg/L	<5.0	16
Q Nikkel (Ni)	µg/L	38	16
Q Zink (Zn)	µg/L	4500	5300
Q Mangaan (Mn)	mg/L	1.1	0.60
Q Calcium (Ca)	mg/L	20	16
Q IJzer (Fe)	mg/L	35	<0.050
Q Fosfor totaal (P)	mg/L	0.31	<0.050
Q (P04)	mg/L	0.96	<0.15
Q (P205)	mg/L	0.72	<0.12
Anorganische verbindingen & natte chemie			
Q Ammonium (NH4-N)	mg N/L	0.52	1.1
Q (NH4)	mg/L	0.67	1.4
Q Nitraat (NO3-N)	mg N/L	1.1	<0.10
Q (NO3)	mg/L	4.9	<0.44
Q Chloride	mg/L	24	90
Q Nitriet (NO2-N)	mg N/L	<0.030	<0.030
Q (NO2)	mg/L	<0.10	<0.10
Q Carbonaat	mg/L	<5.0	<5.0
Q Bicarbonaat (HCO3)	mg/L	<5.0	<5.0
Q Sulfaat opgelost (SO4)	mg SO4/L	35	6.1
Q Sulfaat opgelost (SO4-S)	mg S/L	12	2.0
Q Sulfide (vrij)	mg/L	0.041	<0.010
Q Stikstof volgens Kjeldahl (N)	mg/L	1.2	<1.0

Nr. Monsteromschrijving
 6 2000-2
 7 M1

Analytico-nr.
 943406
 943407

Analytico Milieu B.V.

Gildeweg 44-46
 3771 NB Barneveld
 P.O. Box 459
 3770 AL Barneveld NL

Tel. +31 (0)34 242 63 00
 Fax +31 (0)34 242 63 99
 E-mail info@analytico.com
 Site www.analytico.com

RBN RNRD S4 85 74 456
 VRT/BTW No. NL 8037.24.263.B06
 KVK No. 09088423
 RvA Reg. No. 1010

Q: door STERLAB geaccrediteerde verrichting
 R: AP04 geaccrediteerde verrichting
 De toegepaste onderzoeksmethoden staan vermeld in
 ons overzicht "Specificaties Analysemethoden", maart 2002

Record
 Pr. coörd.
 HA

Analytico Milieu B.V. is NEN-EN-ISO/IEC 17025 accredited by Sterlab, NEN-EN-ISO 9001:2000 certified by Lloyd's RQR and qualified by the Flemish Government (OVAM), the Brussels Capital Region Council (BIME) and the Luxembourg Government (MIV). All offers and agreements are subject to our General Conditions directly available upon request.

— **analytico**®

Analysecertificaat

Uw projectnummer	110301.000823	Certificaatnummer	2002067597
Uw projectnaam		Startdatum	26-09-2002
Uw ordernummer		Rapportagedatum	01-10-2002/15:29
Datum monstername	26-09-2002	Bijlage	Ja
Monsternemer	ARCADIS	Pagina	1/2

Analyse	Eenheid	1	2	3	4	5
Metalen						
Q Zink (Zn)	µg/L	14000	21000	29000	6600	42000
Dissolved Organic Carbon (DOC)						
	mg/L	<1	1.9	2.0	4.7	1.2
Anorganische verbindingen & natte chemie						
Q Sulfaat opgelost (S04)	mg S04/L	47	50	55	45	44
Q Sulfaat opgelost (S04-S)	mg S/L	16	17	18	15	15

Nr. Nonsterschrijving

1	M1	Analytico-nr.	1004516
2	M2		1004517
3	M3		1004518
4	M4		1004519
5	M5		1004520

Analytico Milieu B.V.

Gildeweg 44-46
3771 NB Barneveld
P.O. Box 459
3770 NL Barneveld NL

Tel. +31 (0)34 242 63 00
Fax +31 (0)34 242 63 99
E-mail info@analytico.com
Site www.analytico.com

ABN AMRO 54 89 74 486
VAT/BTW No. NL 8037.24.263.B06
KvK No. 09088623
RVA Reg. No. L010

Q: door STERLAB geaccrediteerde verrichting

A: AP04 geaccrediteerde verrichting

De toegepaste onderzoeksmethoden staan vermeld in

ons overzicht "Specificaties Analysemethoden", maart 2002

Analytico Milieu B.V. is NEN-EN-ISO/IEC 17025 accredited by Sterlab, NEN-EN-ISO 9001:2000 certified by Lloyd's BQR and qualified by the Flemish Government (GVRM), the Brussels Capital Region Council (BIME) and the Luxembourg Government (MEV). All offers and agreements are subject to our General Conditions directly available upon request.

— **analytico**[®]

Analysecertificaat

Uw projectnummer	110301.000823	Certificaatnummer	2002067597
Uw projectnaam		Startdatum	26-09-2002
Uw ordernummer		Rapportagedatum	01-10-2002/15:29
Datum monstername	26-09-2002	Bijlage	Ja
Monsterner	ARCADIS	Pagina	2/2

Analyse	Eenheid	6	7
Metalen			
Q Zink (Zn)	µg/L	16000	12000
Dissolved Organic Carbon (DOC)			
	mg/L	1.7	1.1
Anorganische verbindingen & natte chemie			
Q Sulfaat opgelost (SO4)	mg SO4/L	52	49
Q Sulfaat opgelost (SO4-S)	mg S/L	17	16

Nr. Monsteromschrijving
6 I
7 2000-2

Analytico-nr.
1004521
1004522

Analytico Milieu B.V.

Gildeweg 44-46 Tel. +31 (0)34 242 63 00 RBN AMRO 54 85 74 456
3771 NB Barneveld Fax +31 (0)34 242 63 99 VAT/BTW No. NL 8037.24.263.806
P.O. Box 459 E-mail info@analytico.com KYK No. 09088623
3770 RL Barneveld NL Site www.analytico.com RVA Reg. No. 1010

Q: door STERLAB geaccrediteerde verrichting
R: RP04 geaccrediteerde verrichting
De toegepaste onderzoeksmethoden staan vermeld in ons overzicht "Specificaties Analysemethoden", maart 2002

Accoord
Pr.coörd.
HA

Analytico Milieu B.V. is NEN-EN-ISO/IEC 17025 accredited by Sterlab, NEN-EN-ISO 9001:2000 certified by Lloyd's Register and qualified by the Finnish Government (OVRM), the Brussels Capital Region Council (BIME) and the Luxembourg Government (MEV). All offers and agreements are subject to our General Conditions directly available upon request.



A&G Milieutechniek

Bijlage 2 Gedetailleerde monitoringsresultaten

Parameter		pH(-)	EC(µS/cm)	redox (mV)	zuurstof (mg/l)	temperatuur (gr. C)	sulfaat (mg/l)	Zink (µg/l)	DOC(mg/l)	
Streefwaarde*		-	-	-	-	-	-	65,0	-	
1/2(S+)*		-	-	-	-	-	-	433	-	
Interventiewaarde*		-	-	-	-	-	-	800	-	
Peilbuis (met filterdiepte)	Datum bemonstering									Opmerkingen
periode 1										
M1 (9- 10 m-mv)	25 februari 2002	-	600	318	0,73	11,1	37	65000	-	nulmonitoring
	14 maart 2002	-	600	337	0,42	11,5	55	54000	17,0	dag na injectie
	20 maart 2002	-	500	447	0,75	11,7	35	35000	< 1	week na injectie
	4 april 2002	-	500	483	0,69	12,8	31	31000	2,3	3 weken na injectie
	1 mei 2002	-	300	179	0,34	11,5	46	15000	11,0	7 weken na injectie
	27 mei 2002	-	400	368	0,56	12,3	62	25000	30,0	5 dagen na een 2e injectie
	17 juni 2002	3,5	680	394	0,20	14,3	59	820	< 1	4 weken na injectie
periode 2	8 juli 2002	4,9	400	420	2,07	14,1	63	18000	< 1	7 weken na injectie
	13 augustus 2002	5,0	490	233	0,45	14,4	6	5300	-	eindmonitoring
	26 september	3,2	770	372	3,50	14,4	47	14000		irreversibiliteit meten
M2 (9- 10 m-mv)	25 februari 2002	-	700	327	0,70	11,1	36	63000	-	nulmonitoring
	14 maart 2002	-	500	329	0,44	11,4	51	55000	19,0	dag na injectie
	20 maart 2002	-	600	441	0,70	11,8	36	34000	1,4	week na injectie
	4 april 2002	-	500	466	0,66	12,8	37	32000	< 1	3 weken na injectie
	1 mei 2002	-	400	155	0,30	11,5	51	15000	16,0	7 weken na injectie
	27 mei 2002	-	400	312	0,60	12,3	48	24000	8,5	5 dagen na een 2e injectie
	17 juni 2002	4,6	550	-68	0,25	14,3	53	1200	7,0	4 weken na injectie
	8 juli 2002	5,0	500	398	2,14	14,0	64	18000	< 1	7 weken na injectie
	13 augustus 2002	4,2	550	285	0,45	14,2	53	24000	-	eindmonitoring
	26 september	3,4	900	226	0,70	14,1	50	21000		irreversibiliteit meten

Parameter	pH (-)	EC (µS/cm)	redox (mV)	zuurstof (mg/l)	temperatuur (gr. C)	sulfaat (mg/l)	Zink (µg/l)	DOC (mg/l)		
Streefwaarde*	-	-	-	-	-	-	65,0	-		
1/2(S+I)*	-	-	-	-	-	-	433	-		
Interventiewaarde*	-	-	-	-	-	-	800	-		
Peilbuis (met filterdiepte)	Datum bemonstering								Opmerkingen	
periode 1										
M3 (9 - 10 m-mv)	25 februari 2002	-	500	401	0,44	11,8	47	42000	-	nulmonitoring
	14 maart 2002	-	400	330	0,39	11,5	450	34000	370,0	dag na injectie
	20 maart 2002	-	500	-48	0,63	12,1	59	26000	39,0	week na injectie
	4 april 2002	-	400	-225	0,60	13,0	300	27000	220,0	3 weken na injectie
	1 mei 2002	-	300	232	2,40	11,7	14	4800	10,0	7 weken na injectie
	27 mei 2002	-	200	-294	0,32	12,7	230	15000	240,0	5 dagen na een 2e injectie
	17 juni 2002	5,4	330	-7	0,28	14,6	10	2200	3,3	4 weken na injectie
	8 juli 2002	4,9	400	-7	0,74	15,0	37	3000	7,3	7 weken na injectie
	13 augustus 2002	5,6	460	-68	0,45	15,5	18	120	-	eindmonitoring
26 september	4,3	940	99	0,60	14,1	55	29000		irreversibiliteit meten	
M4 (9 - 10 m-mv)	25 februari 2002	-	500	229	1,04	12,1	46	30000	-	nulmonitoring
	14 maart 2002	-	600	351	0,40	11,5	37	49000	< 1	dag na injectie
	20 maart 2002	-	500	452	0,48	11,9	36	41000	2,1	week na injectie
	4 april 2002	-	400	468	0,55	12,8	53	32000	16,0	3 weken na injectie
	1 mei 2002	-	400	379	0,34	11,6	39	35000	2,6	7 weken na injectie
	27 mei 2002	-	400	291	0,38	12,1	42	15000	19,0	5 dagen na een 2e injectie
	17 juni 2002	3,7	1710	-220	0,27	14,6	510	5000	490,0	4 weken na injectie
	8 juli 2002	4,9	400	364	1,15	14,8	240	5800	290,0	7 weken na injectie
	13 augustus 2002	5,1	640	-40	0,46	14,6	21	< 10	-	eindmonitoring
26 september	4,6	950	-16	0,83	13,8	45	6600		irreversibiliteit meten	
M5 (9 - 10 m-mv)	25 februari 2002	-	500	235	0,90	12,0	46	33000	-	nulmonitoring
	14 maart 2002	-	700	485	0,48	11,3	40	52000	< 1	dag na injectie
	20 maart 2002	-	500	461	0,52	12,1	40	37000	< 1	week na injectie
	4 april 2002	-	500	495	0,72	13,2	37	31000	1,1	3 weken na injectie
	1 mei 2002	-	500	481	0,90	11,7	41	33000	2,9	7 weken na injectie
	27 mei 2002	-	300	488	0,54	13,0	52	29000	2,5	5 dagen na een 2e injectie
	17 juni 2002	3,5	830	434	0,16	14,4	47	31000	4,2	4 weken na injectie
	8 juli 2002	4,9	500	437	0,59	15,7	41	36000	< 1	7 weken na injectie
	13 augustus 2002	3,3	670	271	0,48	14,4	48	54000	-	eindmonitoring
26 september	3,0	1840	391	1,00	14,8	44	42000		irreversibiliteit meten	

Parameter		pH (-)	EC (µS/cm)	redox (mV)	zuurstof (mg/l)	temperatuur (gr. C)	sulfaat (mg/l)	Zink (µg/l)	DOC (mg/l)	
Streefwaarde*		-	-	-	-	-	-	65,0	-	
1/2(S+I)*		-	-	-	-	-	-	433	-	
Interventiewaarde*		-	-	-	-	-	-	800	-	
Peilbuis (met filterdiepte)										
Injectie (8 - 10 m-mv)	25 februari 2002	-	400	231	0,96	12,1	48	33000	-	nulmonitoring
	14 maart 2002	-	500	237	1,01	11,5	310	34000	290,0	dag na injectie
	20 maart 2002	-	700	-366	0,52	11,7	260	31000	220,0	week na injectie
	4 april 2002	-	400	-267	0,45	13,5	120	16000	89,0	3 weken na injectie
	1 mei 2002	-	300	217	0,65	11,6	37	13000	3,7	7 weken na injectie
	27 mei 2002	-	400	-339	0,28	13,0	440	28000	450,0	5 dagen na een 2e injectie
	17 juni 2002	5,3	470	-111	0,19	14,0	38	360	26,0	4 weken na injectie
	8 juli 2002	4,9	300	-11	0,71	15,0	35	2600	< 1	7 weken na injectie
	13 augustus 2002	5,3	450	26	0,45	14,7	49	10000	-	eindmonitoring
	26 september	4,3	610	253	0,57	14,2	52	16000		irreversibiliteit meten
2000 (8 - 9 m-mv)	25 februari 2002	-	400	230	0,20	12,0	46	47000	-	nulmonitoring
	14 maart 2002	-	500	458	0,22	12,0	40	26000	< 1	dag na injectie
	20 maart 2002	-	400	202	0,61	11,9	40	23000	4,9	week na injectie
	4 april 2002	-	400	433	0,90	13,8	44	31000	2,3	3 weken na injectie
	1 mei 2002	-	300	412	0,47	11,7	48	30000	3,1	7 weken na injectie
	27 mei 2002	-	500	348	0,56	12,3	200	25000	190,0	5 dagen na een 2e injectie
	17 juni 2002	4,0	700	-11	0,13	14,3	70	5500	54,0	4 weken na injectie
	8 juli 2002	5,0	400	68	1,12	14,3	54	6900	9,3	7 weken na injectie
13 augustus 2002	5,1	550	43	0,48	14,4	35	4500	-	eindmonitoring	
26 september	4,4	550	194	7,58	14,2	49	12000		irreversibiliteit meten	



Bijlage 3 Samenstelling melasse



A&G Milieutechniek

SG
NUTRILAB

S G NUTRILAB B.V. LABORATORIUM VOOR ONDERZOEK EN ADVIES

Burgstraat 12
Postbus 7, 4283 ZG Giessen
Holland
Telefoon (0183) 446305, 446308
Telefax (0183) 442597

ARCADIS
ARCADIS HEIDEMIJ REALISATIE B.V.
t.a.v. Dhr. E. ten Brummeler
POSTBUS 660

ANALYSERAPPORT

5140 AR WAALWIJK

Nr. 19490

Produkt	: MELASSE	Datum ontvangst:	24.09.98
Referentie	: Dhr. E. ten Brummeler	Datum gereed	: 08.10.98
Boot	:	Verpakking	: GLAZEN FLES
Wichter	:	Verzegeld	: Nee
Opslaats	:		
Datum monster:	23.09.98	Projekt-nummer	:
Auto-nummer	:	Partij-nummer	:
Koper	:	Hoeveelheid (kg)	:
Verkoper	:		

Com: etb98

Nr.	Bepaling	Resultaat
I013	Vocht 65 C vacuum op zand	28,8 %
I040	Droge stof	71,2 %
I050	Ruw Eiwit (N x 6.25) Kjeldahl (Q)	4,0 %
I110	Ruw Vet (na hydrolyse) (Q)	< 0,2 %
I150	Ruwe Celstof (lange methode) (Q)	0,2 %
I200	Ruw As (550 C) (Q)	11,9 % 11,9
I251	Zetmeel (AGS-methode)	< 0,4 %
I301	Suikers, Totaal ber. als saccharose (Q)	41,0 % 41,2
I391	Vluchtige stikstofhoudende basen als NH3	< 0,1 % →
I990	Ontsluiting	
I400	Calcium (Vlam-AAS) (Q)	5,7 g/kg
I421	Fosfor, na droge verassing (P) (Q)	0,6 g/kg
I410	Kalium (Vlam-AAS) (Q)	43000 mg/kg
I415	Natrium (Vlam-AAS) (Q)	1310 mg/kg
I426	Chloriden (titrimetrisch) (Q)	19200 mg/kg
E404	Arseen (ICP)	< 0,2 mg/kg
E413	Cadmium (ICP)	< 0,02 mg/kg
E422	Kwik (AAS-koude damp)	< 0,01 mg/kg
E424	Lood (ICP)	< 0,2 mg/kg
I550	pH	5,49
E999	Zwavel (ICP)	6200 mg/kg
E405	Koper (ICP)	3,1 mg/kg
E447	Zink (ICP)	8 mg/kg
E432	Nikkel (ICP)	< 0,5 mg/kg
E414	Chroom (ICP)	< 0,5 mg/kg

Giessen, 08.10.98

Onderzoeksleider: I. de Leeuw



De informatie op deze rapportage is uitsluitend gebaseerd op de gegevens die ons zijn overgemaakt en op aanvraag bij ons kantoor verkrijgbaar zijn.
De informatie op deze rapportage is niet te gebruiken voor andere doeleinden.