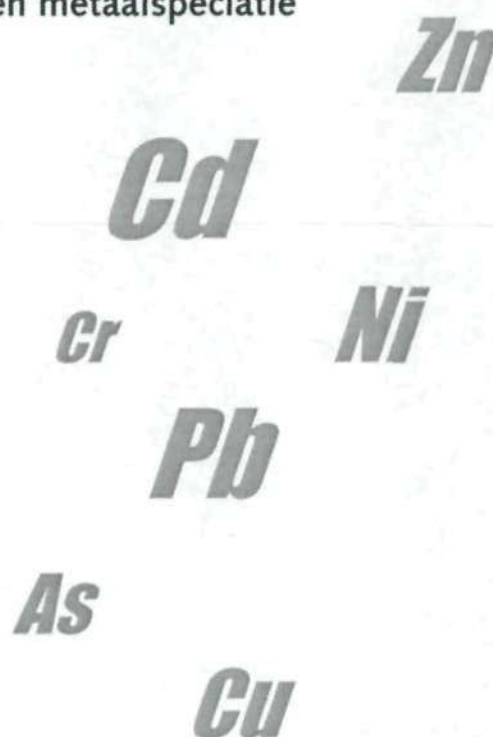


# Zware metalen in Maas uiterwaarden

Effecten van stort en reductie van sediment  
op de interne macrochemie en metaalspeciatie  
in poriewater

Fase 2: Reductie experiment



J.P.M. Vink

RIZA document 2000.092X  
AKWA projectdocument 01.001

Februari 2001



Ministerie van Verkeer en Waterstaat

Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat

Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZA

---

Dit onderzoek (RIZA projectacroniem ZMERES) is uitgevoerd in opdracht van Projectbureau De Maaswerken van RWS-Directie Limburg.  
Contactpersoon: Dhr. F. Scheffer.

---

## INHOUD

SAMENVATTING	5
1 AANLEIDING	7
2 PROBLEEMOMSCHRIJVING	8
3 DOEL	9
4 METHODEN	10
4.1 Bemonstering en karakterisering	10
4.2 Proefopzet en monsterbehandeling	10
5 RESULTATEN	13
5.1 Karakterisering en samenstelling	13
5.2 Reductiesnelheid en pH	14
5.3 Afbraaksnelheid organisch stof: aëroob en anaëroob	16
5.4 Macrochemische veranderingen tijdens reductie	17
5.5 Metalen concentraties tijdens reductie	20
6 DISCUSSIE	23
6.1 Macrochemie	23
6.2 Zware metalen en arseen	24
6.2.1 Zink	24
6.2.2 Cadmium	24
6.2.3 Koper	25
6.2.4 Lood	25
6.2.5 Nikkel	26
6.2.6 Chroom	27
6.2.7 Arseen	27
7 CONCLUSIES	29
8 AANBEVELINGEN	31
NAWOORD	33
LITERATUUR	35
BIJLAGEN	
Bijlage 1: Macrochemische parameters	
Bijlage 2: Afbraak organisch materiaal	
Bijlage 3: Fragment van redoxovergangen in een sedimentkolom (foto)	



## Samenvatting

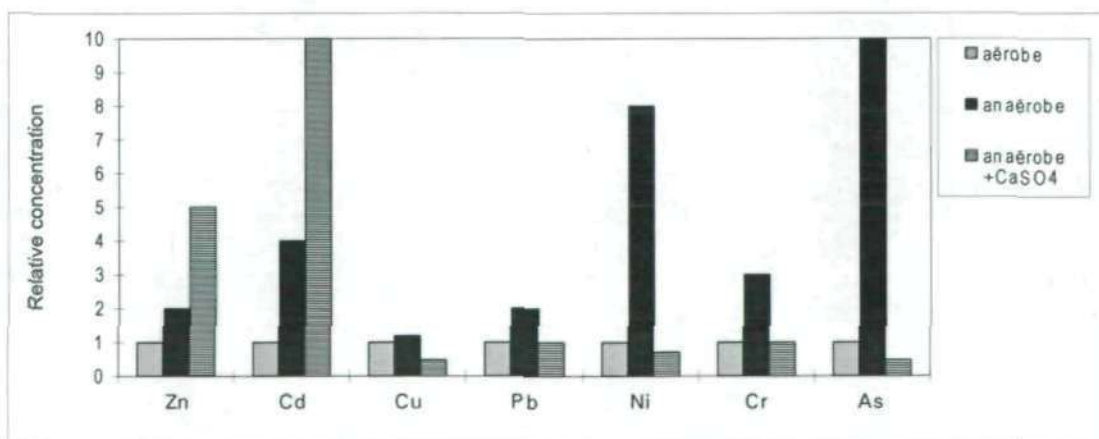
In de nabije toekomst wordt gestreefd naar een hogere afvoercapaciteit van de Maas dan momenteel het geval is. Hiertoe zullen op termijn grote delen van de uiterwaarden van de Grens- en Zandmaas worden afgegraven. Dit met zware metalen verontreinigd sediment zal worden geborgen in putten die ontstaan bij de winning van vermarktbare grond. Hierbij is discussie ontstaan over de mogelijke effecten die kunnen optreden bij het onder grondwater storten van droog ontgraven grond. In aquatische sedimenten zijn metalen onder strikt anaërobe condities vaak geïmmobiliseerd vanwege de vorming van sulfideprecipitaten. Het is echter de vraag in hoeverre het in uiterwaarden aanwezige sulfaat in voldoende mate aanwezig is om te reduceren tot sulfide en vervolgens kwantitatief zware metalen te complexeren. Daarnaast moet worden achterhaald of de toekomstige omgevingscondities (na stort) deze precipitatie mogelijk maken.

In fase 1 van dit onderzoek zijn veldbemonsteringen uitgevoerd en hebben metingen plaatsgevonden in de aërobe en anaërobe segmenten van Maas uiterwaarden. Daarnaast zijn modelberekeningen uitgevoerd om een kwantitatieve indruk te krijgen van de speciatie van zware metalen (Vink, 1999b). Op basis van deze metingen en de uitkomsten van modelberekeningen werd geconcludeerd dat niet alle metalen kwantitatief (volledig) zullen worden geïmmobiliseerd. Naar aanleiding hiervan werd besloten om de berging van aëroob sediment onder grondwatervniveau experimenteel te simuleren. Hiertoe werd een reductieproef opgezet, waarbij sediment werd onderworpen aan "natuurlijke" reductie als gevolg van inundatie. In deze proef zijn, naast concentraties van zware metalen in poriewater, de relevante fysisch-chemische en macrochemische processen over een periode van zes maanden gemonitord.

Uit het reductie experiment kan het volgende worden geconcludeerd:

### *Metaal concentraties in poriewater*

Uit de metingen blijkt dat alle metaalconcentraties in het poriewater van het reducerend sediment die van het aëroob sediment overschrijden. Hoewel er sulfidische fasen worden gevormd (semi-kwantitatief gemeten met S-specifieke electrode en zintuiglijk waarneembaar), resulteert dit niet in voldoende immobilisatie van zware metalen door sulfidecomplexatie.



Relatieve concentraties van zware metalen en arseen in het poriewater onder aërobe en anaërobe omstandigheden en bij toevoeging van mineraal gips (anaëroob) na 200 dagen. De aërobe concentraties zijn op 1 gesteld.

Bij reductie van aëroob uiterwaard sediment gaat door het in oplossing gaan van ijzer(hydr)oxiden en strengiet belangrijke sorptiefasen verloren, hetgeen niet instantaan door sulfidecomplexering kan worden gecompenseerd. Dit complexatieproces wordt kinetisch gehinderd door adsorptie aan DOC fasen en mogelijk door de speciatie van fosfaat.

Toevoeging van mineraal gips resulteert bij zink en cadmium in sterk verhoogde concentraties, terwijl bij koper, lood, nikkel, chroom en arseen de concentraties gelijk blijven of verlaagd zijn. Waarschijnlijk is sulfaat in kwantitatief opzicht niet limiterend voor de vorming van voldoende sulfiden, en spelen competitie-effecten van  $\text{Ca}^{2+}$  om sorptieplaatsen met (met name) Zn en Cd een rol bij de verhoogde concentraties. Voor de beschouwde sedimenten is het te betwijfelen of door toevoeging van mineraal gips een eventuele sulfide-deficiëntie kan worden opgeheven.

#### *Macrochemische veranderingen*

Tijdens reductie van sediment treden grote veranderingen op in de concentraties van  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe(II) en Fe(III),  $\text{Mn}^{2+}$  en DOC. De sterke toename van opgelost organisch materiaal (DOC) heeft grote consequenties voor de metaalspeciatie en de concentraties in poriewater. Metalen zullen aan DOC gebonden worden en blijven daardoor in oplossing. Een mogelijke mechanistische verklaring voor de toename van DOC bij aanvang van reductie wordt voorgesteld, waarbij de speciatie van mangaan een rol speelt. Mn is een essentieel micronutriënt dat een rol speelt bij onder meer enzymreacties. In aërobe sedimenten is de concentratie  $[\text{Mn}^{2+}]$  in het algemeen zeer laag en bepaalt dus - naast eventuele andere limiterende factoren - het maximale microbiële metabolisme. Bij reductie neemt de concentratie  $[\text{Mn}^{2+}]$  in het poriewater vrij snel spectaculair toe. De Mn-limitering wordt hierdoor opgeheven en de microbiële activiteit van (facultatief) aërobe micro-organismen zal snel kunnen toenemen. Er zijn immers nog voldoende proton-donoren in het systeem aanwezig, omdat het proces zich afspeelt tijdens de denitrificatiefase. Deze toename van  $[\text{Mn}^{2+}]$  gaat gepaard met afbraak van organisch materiaal en de productie van DOC.

Bij hoge  $[\text{Ca}^{2+}]$  concentraties verandert de stoichiometrie van DOC. Door flocculatie en de vorming van grote humusverbindingen kunnen deze door precipitatie zelfs uit de oplossing verdwijnen. Dit effect wordt waargenomen bij de met gips verrijkte sedimenten. Bij een verdubbeling van de  $[\text{Ca}^{2+}]$  concentratie daalt de  $[\text{DOC}]$  concentratie met circa 50%.

#### *Reductie snelheid*

De reductie-snelheidsconstanten van het sediment kunnen beschreven worden volgens de vergelijking  $E_h = -X \ln [t] + Y$  waarbij  $E_h$  = de redoxpotential (mV),  $t$  = tijd in dagen en  $X$ ,  $Y$  zijn diepte-afhankelijke variabelen. Correlaties tussen waarnemingen en het model waren 0,96 of hoger. Voor het onderzochte sediment duurt het circa 3 maanden voordat de redoxpotential laag genoeg is voor de vorming van sulfiden.

#### *Afbraaksnelheid organisch materiaal*

De afbraak van organisch materiaal is over een periode van 9 maanden gevolgd. Aanbevolen wordt om de waarde  $-0,02 \text{ d}^{-1}$  te hanteren als lineaire afbraakconstante van organisch materiaal onder aërobe omstandigheden. De afbraakconstante voor de anaërobe sedimenten is voor de duur van het experiment analytisch niet herleidbaar. Voor de korte termijn (tot ca. 1 jaar) wordt de waarde nul aangehouden.

De conclusies uit fase 1, waarbij modelberekeningen werden uitgevoerd en veldmetingen werden verricht, voorspelden dat er onvoldoende immobilisatie zou optreden voor lood, arseen en mogelijk koper. Nikkel en chroom werden niet gemodelleerd. Naar aanleiding van het reductie-experiment dienen deze conclusies te worden aangescherpt voor de overige metalen. De verwachte pH stijging van 0.5 eenheid wordt experimenteel bevestigd.

## 1 Aanleiding

De projectorganisatie *De Maaswerken* van Rijkswaterstaat is momenteel bezig met het ontwerpen van bergingslocaties voor niet-vermarktbaar grond, dat zal vrijkomen bij het uitvoeren van de Maaswerken (Grensmaas en Zandmaas/Maasroute).

Met betrekking tot zware metalen is er tot nu toe van uitgegaan dat deze onder zuurstofloze omstandigheden weinig beschikbaar zullen zijn, omdat deze zijn geïmmobiliseerd als sulfide-precipitaten. Hierbij is discussie ontstaan over de (mogelijke) effecten die kunnen optreden bij het onder water brengen en bergen van aëroob, droog ontgraven grond uit het winterbed van de Maas. Het gaat hierbij met name om de aanwezigheid van zwavel (sulfaat respectievelijk sulfide) en de mate van mogelijke immobilisatie van zware metalen in anaërobe toestand.

Op verzoek van *De Maaswerken* heeft het RIZA in Mei 1999 besloten om een aantal veldmetingen te verrichten (ten behoeve van de invoer van het rekenmodel BIOCHEM) en daarmee specifieke modelsimulaties uit te voeren. Op basis van deze metingen en de uitkomsten van de modelberekeningen werd geconcludeerd dat bij stort van aërobe grond onder grondwater niet alle metalen kwantitatief (volledig) zouden worden geïmmobiliseerd (zie fase 1; Vink, 1999b).

Op basis van deze bevindingen werd besloten om de berging van aëroob sediment onder grondwater in een laboratoriumopstelling te simuleren. Hiertoe werd een zogenaamde reductieproef opgezet, waarbij sediment werd onderworpen aan "natuurlijke" reductie als gevolg van inundatie door oppervlaktewater. In deze proef is tevens onderzocht of sulfide-deficiëntie in het Maas-systeem een rol van betekenis speelt, en of door het toevoegen van een alternatieve sulfaatbron de mobiliteit van zware metalen in anaëroob geborgen grond kan worden verminderd.

In dit rapport wordt verslag gedaan van de bevindingen van het reductie-experiment.

## 2 Probleemomschrijving

Ondanks een frequente overstroming door rivierwater prevaleert in de bovengrond van uiterwaarde-bodems een oxidatief regime. Hierdoor worden de meeste bodems tot het terrestrische systeem gerekend. Afbraak van in de bodem aanwezig organisch materiaal, het regulerende redoxproces, leidt in de regel niet of nauwelijks tot zuurstoflimitatie. De meeste componenten, waaronder ook het element S, zullen dus in geoxideerde vorm voorkomen. Hoewel denitrificatie tijdens tijdelijke overstroming vaak wordt waargenomen, zal de redoxpotentiaal normaliter onvoldoende dalen om de meeste anorganische (minerale) oxides en sulfaatcomponenten te reduceren.

Zwavel dat in de bodem voorkomt als  $\text{SO}_4$  (hetzij als anion, hetzij als ionpaar met een metaal) is vanwege de zwakke electrostatische binding aan de bodemmatrix relatief gemakkelijk beschikbaar en is daarom onderhevig aan uitspoeling. Nalevering geschiedt uit andere S-bronnen, waaronder organisch-S (vrijkomend bij afbraak van plantendelen), overstroming door rivierwater en atmosferische depositie. De mate waarin deze balans positief danwel negatief is hangt af van de intrinsieke eigenschappen van de bodem, het hydrologisch regime en de nalevering uit andere bronnen.

Bij berging van grond onder waterverzadigde omstandigheden zal door gecontinueerde afbraak van organisch materiaal zuurstof worden geconsumeerd dat, vanwege de lage diffusieconstante in water, door de atmosfeer niet snel genoeg kan worden aangevuld. Het systeem doorloopt nu een sequentie van reducerende stadia. De reductie van sulfaat naar sulfide zal pas optreden als andere donoren, zoals in nitraat/nitriet en diverse anorganische oxiden, zijn uitgeput.

De mate waarin sulfaat gereduceerd wordt tot sulfide hangt dus indirect af van de hoeveelheid van het aanwezige organisch materiaal en de snelheid waarmee afbraak plaatsvindt. De mate waarin zware metalen worden gecomplexed tot stabiele sulfide-precipitaten is afhankelijk van de voorraad sulfaat in de bodem en de hoeveelheid metalen die voldoende beschikbaar zijn om een precipitaat te kunnen vormen.

Indien sulfaat onvoldoende aanwezig is, is het zinvol om te onderzoeken of de toevoeging van een minerale S-bron de beoogde complexatie, en daarmee immobilisatie van zware metalen, alsnog kan faciliteren. Toevoeging van een S-bron aan grote hoeveelheden sediment moet echter economisch en milieukundig verantwoord zijn. Calciumsulfaat zou een geschikt additief kunnen zijn. Het is een natuureigen mineraal en kan in de bodem voorkomen als gips ( $\text{CaSO}_4$ ). Het is echter nog de vraag of gips voldoende snel kan oplossen en in effectieve hoeveelheden gereduceerd kan worden om met de zware metalen die in oplossing aanwezig zijn precipitaten te vormen. Toevoeging heeft bovendien pas nut indien het sediment sulfide-deficiëntie vertoont.

### 3 Doel

In deze tweede fase van het onderzoek dienen antwoorden te worden gegeven op de volgende vragen:

- I Is het sulfaatgehalte in de uiterwaardebodem langs de oostelijke Maas-oever voldoende om onder reducerende omstandigheden de beschikbaarheid en de mobiliteit van zware metalen ten opzichte van de huidige situatie te beperken als gevolg van de vorming van sulfideprecipitaten?
- II Hoe snel treedt reductie op van aëroob sediment en wat zijn de snelheidsbepalende parameters?
- III Kan mineraal gips dienen als sulfaatbron bij de vorming van metaal-sulfide complexatie?

## 4 Methoden

### 4.1. Bemonstering en karakterisering

Om een representatief bulkmonster te krijgen voor de reductieproef is een mengmonster samengesteld van de in fase 1 bezochte locatie (Maas uiterwaard, Beesel). Hiertoe is de toplaag (5-60 cm) bemonsterd in twee raaien met 16 punten en twee diepten. De locatie wordt gekenmerkt door een hoge verontreinigingsgraad aan zware metalen (klasse 4), hoofdzakelijk veroorzaakt door zink en cadmium. De ligging van de bemonsterde locatie en de bemonsteringsstrategie is in detail beschreven in de rapportage van fase 1 (Vink, 1999b).

Een bulkmonster van 10,5 kg is gezeefd over een 2 mm zeef, mechanisch gehomogeniseerd en daarna geanalyseerd op fysisch-chemische samenstelling.

### 4.2. Proefopzet en monsterbehandeling

Voor de reductieproef zijn vier series ingezet:

1. <u>Aërobe serie.</u>	2. <u>Anaërobe serie.</u>	3. <u>Anaërobe serie met gips-toevoeging 1.</u>	4. <u>Anaërobe serie met gips-toevoeging 2.</u>
36 monsters met ca. 50 g gehomogeniseerd en veldvochtig uiterwaarde-sediment werden onder de heersende atmosferische omstandigheden bij 15°C bewaard. Het verlies aan vocht door verdamping werd gravimetrisch gemonitord en aangevuld met demiwater.	36 monsters werden geïnundeerd met een 3 cm waterschijf van het oppervlaktewater van de Maas en een 1 cm-headspace met stikstof-atmosfeer en afgesloten. De monsters werden bij 15°C geïncubeerd in een stikstofomgeving (99.999% zuiver).	Als in 2), met toevoeging van 50 mmol S in de vorm van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .	Als in 2), met toevoeging van 500 mmol S in de vorm van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Om een redelijke grootte-orde te bepalen van de dosering van gips voor de derde en vierde serie is een schatting gedaan van het mogelijk aanwezige zwavel in het sediment en met name van het reactieve deel daarvan<sup>1</sup>. Aldus:

- Het organisch koolstofgehalte is 7,6% (tabel 2), dit is 76 gram C  $\text{kg}^{-1}$ ;
- Bij een C:S verhouding van ca. 90:1 voor grasland (Nguyen & Goh, 1994) representeert dit 0,84 g S  $\text{kg}^{-1}$  ofwel 23 mmol S  $\text{kg}^{-1}$ ;
- FeS is de dominante ionsoort; de fractie reactief Fe is ca.  $0,4 \times [\text{Fe}_{\text{Totaal}}] = 0,4 \times 0,7 \text{ mol} = 280 \text{ mmol}$ ;
- Er is een theoretische S-deficiëntie van ca. 260 mmol S  $\text{kg}^{-1}$ .
- De dosering is toegepast volgens 0,2 en 2 x deze deficiëntie.

<sup>1</sup> Deze schatting was om praktische redenen nodig. De analyse van octylzwavel neemt ca. 2 weken in beslag, terwijl de monsters direct na monsternamen zijn ingezet voor het reductie-experiment. De feitelijke meting van het totaal-S bedroeg 0,47 g S  $\text{kg}^{-1}$  (i.p.v. de geschatte 0,84). De theoretische S-deficiëntie komt daarmee op ca. 265 mmol S  $\text{kg}^{-1}$ , hetgeen goed overeenkomt met de geschatte waarde van 260.

Alle monsters werden in het donker opgeslagen om de vorming van algen te voorkomen. Dit is van belang omdat algen de  $\text{CO}_2$ -spanning ( $\text{pCO}_2$ ) van het poriewater, en daarmee de pH, kunnen beïnvloeden. Oppervlaktewater is bemonsterd uit de Maas, op dezelfde locatie als waar in de uiterwaard de sedimentmonsters zijn genomen. Monsters werden verzameld in donkere borosilicaat-glazen flessen op ca. 1 m diepte en ca. 4 meter uit de oever.

Er is in de proefopzet naar gestreefd om de variatie ten gevolge van eventuele inhomogeniteiten van het bulkmonster zo laag mogelijk te houden (ofwel een hoge reproduceerbaarheid te krijgen van de geochemische processen). De proef is zodanig opgezet dat elk poriewatermonster is samengesteld uit 6 deelmonsters uit de reeks en dus feitelijk een betrouwbare, gemiddelde meting in zesvoud representeert. Hierbij is uitgegaan van een minimale, analytisch benodigde hoeveelheid poriewater ten behoeve van SFA en ICP-MS analyses (ca. 40 ml).

Voor de incubaties zijn steriele en uitgezuurde HDPE centrifugebuizen gebruikt. In totaal werden 144 monsters geïncubeerd. Het meettijdstip werd bepaald door de mate waarin de redoxpotentiaal was gedaald ten opzichte van een vorige meting. De tijdstippen voor de metingen van de aërobe sedimenten werden hieraan gesynchroniseerd. De anaërobe deelmonsters werden eerst gedecanteerd om poriewater en inundatiewater te scheiden. Zowel de aërobe als reducerende monsters werden gecentrifugeerd bij 6000 g gedurende 15 minuten. Het poriewater werd afgepipetteerd, gefiltreerd over een  $0,45 \mu\text{m}$  membraanfilter en tot mengmonster (zesvoud) samengesteld in 20 ml monsterflesjes. De monsters werden binnen 1 uur in behandeling genomen voor analyse.

In tabel 1 zijn de parameters en gehanteerde meetmethoden weergegeven die tijdens het experiment periodiek zijn gemeten.

TABEL 1. Gemeten parameters en gehanteerde methoden.

Parameter	Methode
pH (sediment)	Ag/AgCl referentie electrode
Redoxpotentiaal (sediment)	Ag ringelectrode
Zuurstof (inundatiewater)	Pt/Au sensor
Nitriet + nitraat (poriewater)	Skalar segmented flow analyser SAN+ 6250 matrix fotometer
Ammonium (poriewater)	Skalar segmented flow analyser SAN+ 6250 matrix fotometer
Sulfaat (poriewater)	Skalar segmented flow analyser SAN+ 6250 matrix fotometer
Sulfide (sediment)	Ionspecifieke electrode
Orthofosfaat (poriewater)	Skalar segmented flow analyser SAN+ 6250 matrix fotometer
Chloride (poriewater)	Skalar segmented flow analyser SAN+ 6250 matrix fotometer
Opgelost organisch C (DOC)	Shimadzu 5000 TOC analyser
Macro/micronutrienten (poriewater) (Na, Ca, Mg, Mn, Fe)	ICP-Massaspectrometrie
Zware metalen en arseen (poriewater) (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn)	ICP-Massaspectrometrie

Na elke bemonsteringstijdstip, waarbij het poriewater volgens bovenstaande methoden werd gekarakteriseerd, werd het sediment uit de buizen gehaald en gevriesdroogd ( $-40^\circ\text{C}$ ) en gehomogeniseerd. Na afloop van het experiment werden de monsters allemaal tegelijk geanalyseerd op organisch koolstof. Hiervoor zijn drie methoden gehanteerd: de natte oxidatie methode volgens Kurmies (Houba *et al.*, 1997), de koperkolom methode en de gloei-rest methode (LOI: loss on ignition). Deze methoden worden hieronder in het kort toegelicht.

*Methode 1: Kurmies (natte oxidatie)*

De organische stof in het sediment wordt geoxideerd door kaliumdichromaat in een sterke sulfaatzuur oplossing. Na 1½ uur bij 100°C is ongeveer 98% van het organisch C geoxideerd. De  $\text{Cr}^{3+}$ -concentratie die tijdens de reactie wordt gevormd, wordt spectrofotometrisch bepaald en vergeleken met standaarden van natriumoxalaat die op dezelfde manier zijn behandeld (Houba et al., 1997).

*Methode 2: Koperkolom methode*

Het totaal koolstof gehalte wordt bepaald door het meten van het gehalte aan kooldioxide dat ontstaat na katalytische verbranding van het monster. Het monster wordt hiertoe in een zuurstofrijk milieu bij hoge temperatuur verbrand. Tin fungeert als katalysator en bewerkstelligt een sterk exotherme reactie. De hete verbrandingsgassen worden vervolgens, voor volledige oxydatie, over chroomoxide en verzilverd cobaltoxide geleid. Na reductie van de verbrandingsgassen over koper, worden de componenten gaschromatografisch gescheiden en gemeten met behulp van een thermische geleidbaarheidsdetector. Het organisch koolstof gehalte wordt bepaald door, voorafgaande aan de analyse, het anorganisch koolstof te verwijderen met zoutzuur.

*Methode 3: Gloeirest methode*

Afgeleid van NEN6620. In een moffeloven wordt het monster gegloeid gedurende 45 minuten bij  $610 \pm 10$  °C. Het gravimetrisch bepaalde verlies representeert zowel organisch als anorganisch koolstof. Voor het anorganisch C wordt gecorrigeerd, zodat totaal organisch materiaal wordt berekend. Organisch C wordt vervolgens bepaald via:  $\text{OM} = \text{OC} \times 1,72$ . Deze factor is overigens onderhevig aan discussie (Frintrop, 2000). Deze conversiefactor is overigens uniform bij de methoden gehanteerd.

## 5 Resultaten

### 5.1 Karakterisering en samenstelling

De resultaten van de analyses die aan het mengmonster zijn verricht zijn weergegeven in tabel 2. De bemonsterde locatie is een zware kleibodem (*calcareous Fluvisol*; FAO) en is rijk aan kalk (ca. 7,5%) en organisch materiaal (ca. 11%). Het sediment heeft een hoge zuurbufferende capaciteit.

De gehalten van de meeste zware metalen zijn verhoogd. Zink en cadmium overschrijden de interventiewaarden voor bodem.

TABEL 2. Karakteristieken van het sedimentmonster (0,05-0,60 m).

Parameter		Waarde
droge stof	%	71,9
pH	-	8,2
< 2 $\mu\text{m}$ (lutum)	%	23,1
< 10 $\mu\text{m}$	%	37,2
< 16 $\mu\text{m}$	%	44,4
< 50 $\mu\text{m}$	%	65,3
< 63 $\mu\text{m}$	%	66,7
Organisch C	%	7,6
Anorganisch C	%	0,9
Totaal S*	mg.kg <sup>-1</sup>	470
Mg	mg.kg <sup>-1</sup>	6000
Mn	mg.kg <sup>-1</sup>	1000
Fe	mg.kg <sup>-1</sup>	42600
Al	mg.kg <sup>-1</sup>	29900
Ca	mg.kg <sup>-1</sup>	26500
Al/Mg	-	5,7
Cr	mg.kg <sup>-1</sup>	74,8
Ni	mg.kg <sup>-1</sup>	29,8
Cu	mg.kg <sup>-1</sup>	101
Zn	mg.kg <sup>-1</sup>	1302
Cd	mg.kg <sup>-1</sup>	13,3
Pb	mg.kg <sup>-1</sup>	354
Hg	mg.kg <sup>-1</sup>	2,0
Co	mg.kg <sup>-1</sup>	6,0
Sc	mg.kg <sup>-1</sup>	5,5

\* Octylzwavel via ICP-MS.

Op de bemonsterde locaties is het totaalgehalte zwavel variabel, maar plaatselijk zeer hoog (tot 1200 mg/kg ds). Ook het gemiddelde gehalte van het mengmonster (470 mg/kg ds) is hoog. Het sulfaatgehalte (SO<sub>4</sub>) in het poriewater is eveneens hoog en komt in grootte-orde overeen met hetgeen in het oppervlaktewater van de Maas werd gemeten (45 ± 5 mg/l SO<sub>4</sub>). Aanrijking van sulfaat via inundatie is waarschijnlijk de belangrijkste S-bron.

In tabel 3 zijn de resultaten weergegeven van de analyses die aan het poriewater van het mengmonster en aan het oppervlaktewatermonster van de Maas zijn verricht. De metingen zijn direct na monsternamen verricht.

TABEL 3. Initiële concentraties aan zware metalen en macrochemische parameters in het poriewater van het aërobe mengmonster en in het oppervlaktewater van de Maas.

Parameter		Poriewater	oppervlaktewater
Ca	mg.l <sup>-1</sup>	71,0	78,4
Mg	mg.l <sup>-1</sup>	5,9	9,3
Na	mg.l <sup>-1</sup>	13,3	11,2
Mn	µg.l <sup>-1</sup>	0,7	220
Fe	µg.l <sup>-1</sup>	41,2	1640
As	µg.l <sup>-1</sup>	1,9	1,9
Cd	µg.l <sup>-1</sup>	<u>1,2</u>	<u>1,3</u>
Cr	µg.l <sup>-1</sup>	3,4	<u>11,0</u>
Cu	µg.l <sup>-1</sup>	<b>24,8</b>	<b>21,0</b>
Ni	µg.l <sup>-1</sup>	2,3	<u>5,6</u>
Pb	µg.l <sup>-1</sup>	0,8	<u>34,0</u>
Zn	µg.l <sup>-1</sup>	26,8	<b>183,0</b>
pH	-	6,8	7,6
Totaal-P	mg.l <sup>-1</sup>	176	150
SO <sub>4</sub>	mg.l <sup>-1</sup>	54,6	40,2
NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub>	mg.l <sup>-1</sup>	45,0	31,0
DOC	mg.l <sup>-1</sup>	27,4	31,2

Onderstreepte waarden= overschrijding MTR; vetgedrukte waarden= overschrijding ER.

Uit de tabel blijkt, dat de concentraties Cd, Cr, Ni, Pb en Zn van het oppervlaktewater hoger zijn dan die van het poriewater van het uiterwaardesediment, hetgeen duidt op sorptie aan de sedimentmatrix. Het oppervlaktewater is klaarblijkelijk een belangrijke bron van zware metalen. Overigens worden voor Cd, Cr, Ni, Pb de MTR-waarden voor grond- resp. oppervlaktewater overschreden (onderstreept). Voor Cu en Zn worden zelfs de ER waarden (vet) overschreden.

## 5.2 Reductiesnelheid en pH

Vanaf de start van het experiment zijn de redoxpotentiaal en de pH in de geïncubeerde monsters nauwlettend gevolgd. De redoxpotentiaal is hierbij op drie diepten in de kolombuizen gemeten, namelijk op 0,5, 3 en 5 cm onder het water-sediment scheidingsvlak. Uit figuur 1 blijkt, dat de reductiesnelheid van de -0,5 cm laag enigszins achterblijft op de daar onder gelegen lagen. Dit kan verklaard worden uit de diffuse nalevering van zuurstof uit het er bovenstaande water. De concentratie opgelost O<sub>2</sub> daalde in dit inundatiewater van 11 mg/l naar 3,5 mg/l over een periode van 25 dagen, om daarna nagenoeg constant deze waarde te houden. Uit het feit dat de O<sub>2</sub>-concentraties dus niet naar nul daalden kan worden geconcludeerd dat deze concentratie blijkbaar een minimum *threshold*-waarde vertegenwoordigt. Beneden deze concentratie wordt opgelost zuurstof niet meer door het reducerende systeem aangesproken. Nalevering van zuurstof uit de atmosfeer is niet mogelijk omdat, zoals eerder is toegelicht, de incubaties plaatsvonden in een stikstofatmosfeer.

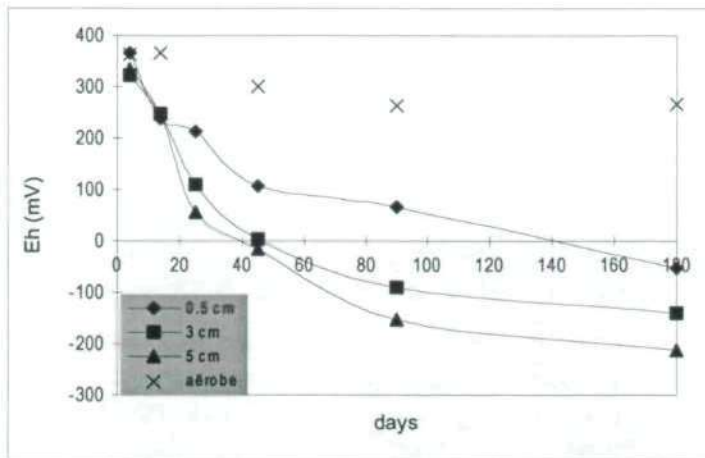


Fig. 1.  
 $E_h$ -potentialen in een sedimentkolom na inundatie. De metingen zijn verricht op drie diepten. De aërobe referentie is eveneens weergegeven.

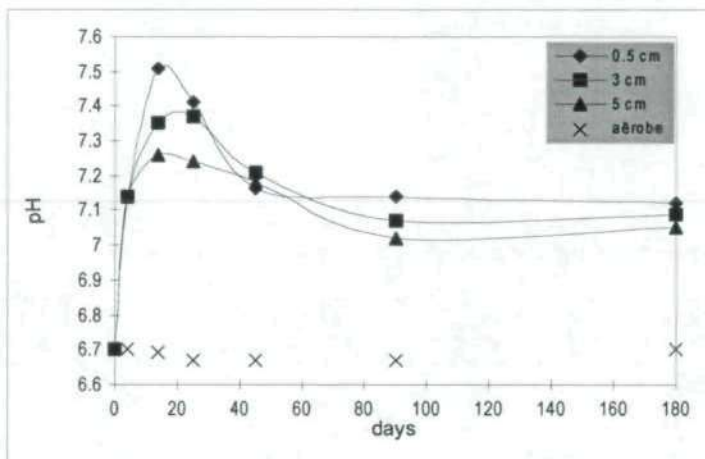


Fig. 2.  
 pH-metingen in een sedimentkolom na inundatie. De metingen zijn verricht op drie diepten. De aërobe referentie is eveneens weergegeven.

De reductiesnelheid (mate van daling van de redoxpotential  $E_h$ ) kan worden uitgedrukt met een logaritmische vergelijking. In Tabel 4 zijn de vergelijkingen opgenomen voor drie opeenvolgende sedimentlagen. De correlaties van de vergelijkingen met de metingen zijn hoog.

TABEL 4. Reductie snelheidsconstanten voor de bovenste 5 cm van het sediment.  $E_h$ =reductiepotentiala (mV),  $t$ =tijd (dagen).

Diepte (cm)	Vergelijking	$r^2$
-0,5	$E_h = -107 \ln(t) + 526$	0,979
-3.0	$E_h = -133 \ln(t) + 535$	0,962
-5.0	$E_h = -156 \ln(t) + 583$	0,962

De pH-sprong in het reducerend sediment (fig. 2) kan verklaard worden door het in oplossing gaan van  $CO_2$  dat wordt geproduceerd door micro-organismen bij de afbraak van organisch materiaal. Uiteindelijk is de pH in het reducerend sediment een halve pH-eenheid hoger ten opzichte van het aërobe sediment, hetgeen al in fase 1 van dit onderzoek (Vink, 1999b) via een modeloefening werd geanticipeerd. De hogere pH kan worden toegeschreven aan twee mechanismen: enerzijds wordt door inundatie de oplosbaarheid van calciëten andere carbonaatvormen verhoogd. Anderzijds spelen pH-effecten van individuele redoxprocessen een rol. Dit wordt in par. 5.4 toegelicht.

### 5.3 Afbraaksnelheid organisch materiaal: aëroob en anaëroob

De drijvende kracht achter reductie is de microbiële afbraak van organisch materiaal. Dit kan worden weergegeven als:



Door de metabolische activiteit van micro-organismen wordt  $\text{CO}_2$  geproduceerd. Door het in oplossing gaan van  $\text{CO}_2$  zal de oplosbaarheid van calciet, en dus de alkaliteit  $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]$  toenemen.

Bij elk bemonsteringstijdstip waarbij poriewater werd geïsoleerd is het achtergebleven sediment gevriesdroogd. Deze sedimentmonsters werden onderworpen aan een drietal verschillende analysetechnieken voor de bepaling van organisch koolstof (zie paragraaf 4.3).

De resultaten zijn weergegeven in bijlage 2 en in figuren 3 en 4. Uit de metingen zijn afbraaksnelheidsconstanten afgeleid. Deze zijn in tabel 5 weergegeven. Hierbij zijn zowel de constanten per methode als voor alle metingen afgeleid via een nulde-orde vergelijking.

TABEL 5. Lineaire afbraaksnelheidsconstanten van organisch materiaal in aëroob en anaëroob sediment (in  $\text{d}^{-1}$ ) volgens drie analytische bepalingsmethoden over een periode van 9 maanden.

Methode	Aëroob	Anaëroob
Kurmies	- 0,008	+ 0,011
Koperkolom	- 0,001	- 0,006
Gloeimethode	- 0,046	+ 0,044
<i>Alle gegevens:</i>	- 0,018	+ 0,016

De positieve constanten voor het anaërobe sediment moet geïnterpreteerd worden als een lage reproduceerbaarheid van de gebruikte methode, bijvoorbeeld als gevolg van grote variaties in de analytische *recovery*. Het mag duidelijk zijn dat een toename van organisch C onder geïncubeerde omstandigheden niet kan plaatsvinden.

De correlaties van de metingen in de aërobe incubaties zijn beter dan die van de anaërobe incubaties. De constanten voor deze series zijn dus betrouwbaarder. Aanbevolen wordt om de waarde - 0,02  $\text{d}^{-1}$  te hanteren voor de afbraakconstante van organisch materiaal onder aërobe omstandigheden. Voor anaërobe sedimenten en voor de korte en middellange termijnsbepaling (<1 jr) dient de waarde nul aangehouden te worden.

De methode volgens Kurmies geeft systematisch hogere waarden dan de twee andere methoden (ca. 15% t.o.v. gloeirest). Volgens Frinrop (2000) is voor zoete waterbodems de meting volgens de gloeimethode aanvaardbaar, met een hogere reproduceerbaarheid dan de elementair-C methoden. De methode wordt echter afgeraden voor zoute en brakke sedimenten.

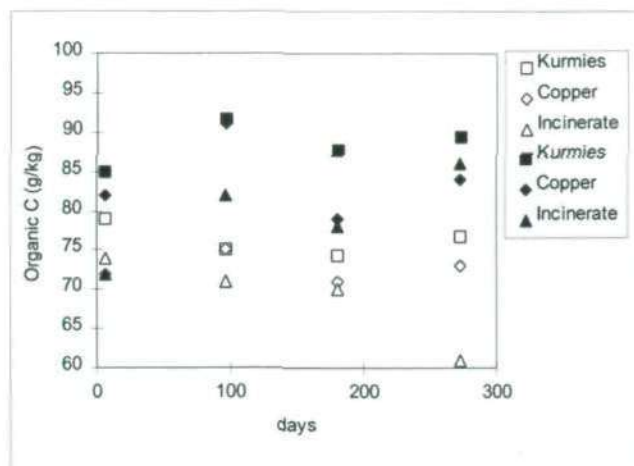


Fig. 3.  
Organisch C bepalingen volgens drie analytische bepalingsmethoden. De open symbolen representeren aëroob sediment, de gesloten symbolen zijn van de anaëroobe sedimenten.

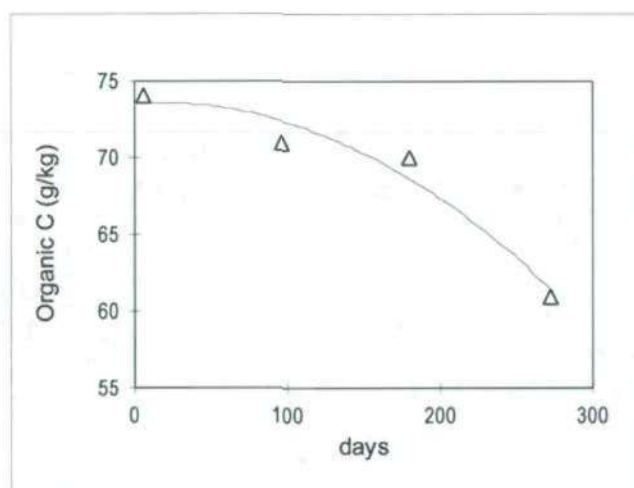


Fig. 4.  
Verloop van het organisch koolstof gehalte in de tijd, bepaald volgens de gloeirestmethode, voor aëroob sediment.

#### 5.4 Macrochemische veranderingen tijdens reductie

In figuur 5 is weergegeven hoe de reductie van het systeem over een periode van 180 dagen verloopt. Als tijdsafhankelijken zijn weergegeven de redoxpotentiaal (mV) en de concentraties Fe, Mn, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub> en DOC in het reducerende poriewater. Zoals uit de figuur blijkt zijn grote concentratieveranderingen gemeten (let op: as-schalen individueel uitgezet).

Uit de figuur blijkt dat de reductiesnelheid in de eerste 30 dagen vrij hoog is, hetgeen wordt gekenmerkt door een redoxval van +350 naar +50 mV. Daarna neemt de snelheid geleidelijk af. Dit heeft te maken met het feit dat de reductie van gemakkelijke proton-acceptoren als O<sub>2</sub> en NO<sub>3</sub> uit energetisch oogpunt gunstiger is dan de reductie van bijvoorbeeld SO<sub>4</sub>. De veranderingen in standaard vrije energie bij de reductie van organisch materiaal met behulp van O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub> en SO<sub>4</sub> werden gegeven door Berner (1981). Hij publiceerde waarden voor deze halfreacties in een afnemende reeks van respectievelijk -475, -448, -349, -114 en -77 kJ/mol CH<sub>2</sub>O. Voor methanogenese (directe omzetting naar CH<sub>4</sub>) is deze waarde nog slechts -58 kJ/mol.

Na het verdwijnen van de meest beschikbare proton acceptor ( $O_2$ ) treedt reductie op van nitriet en nitraat, waardoor ammonium wordt gevormd. De snelheid waarmee dit gebeurt kan worden gekwantificeerd volgens Vink *et al.* (1998):

$$\frac{\partial [NH_4]}{\partial t} \approx - \frac{\partial [NO_m]}{\partial t} = \frac{n}{(n + 1/2 m)} \frac{\partial [O_2]}{\partial t} \quad ([NH_4] \uparrow, [NO_m] \downarrow)$$

waarbij m de waarde 2 of 3 kan innemen voor respectievelijk nitriet en nitraat.

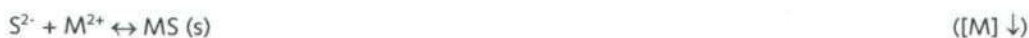
Ijzer- en mangaanreductie treedt op volgens:



De reductie van sulfaat tot sulfide kan worden beschreven met de onderstaande reactievergelijking:



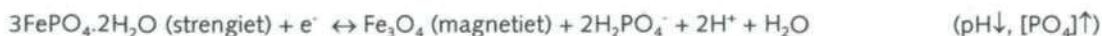
Sulfaatreductie zal pas optreden wanneer de reductie van zuurstof, nitriet, nitraat, ijzer- en mangaanoxiden heeft plaatsgevonden. Op basis van de thermodynamische stabiliteitsconstanten (die de oplosbaarheid dicteren) zou dit gevolgd kunnen worden door ionpaarvorming met en precipitatie van het vrij opgeloste metaal M tot MS:



Waarbij de plaats van M niet alleen door zware metalen, maar ook door  $Fe^{2+}$  kan worden ingenomen. Dit kan kwantitatief een belangrijke post zijn.

De fosfaatconcentratie neemt in de anaërobe sedimenten een orde van grootte toe. Dit is te verklaren door de interactie van  $PO_4$  met Fe (II en III) en is dus redox afhankelijk.

Ijzer(hydr)oxiden zijn in staat om fosfaten te adsorberen of om er bindingen mee te vormen (zoals bij vivianiet:  $Fe_3(PO_4)_2$ ). De oplosbaarheid tijdens reductie kan worden weergegeven met:



Ook kan fosfaat in oplossing gaan door afbraak van organisch materiaal.

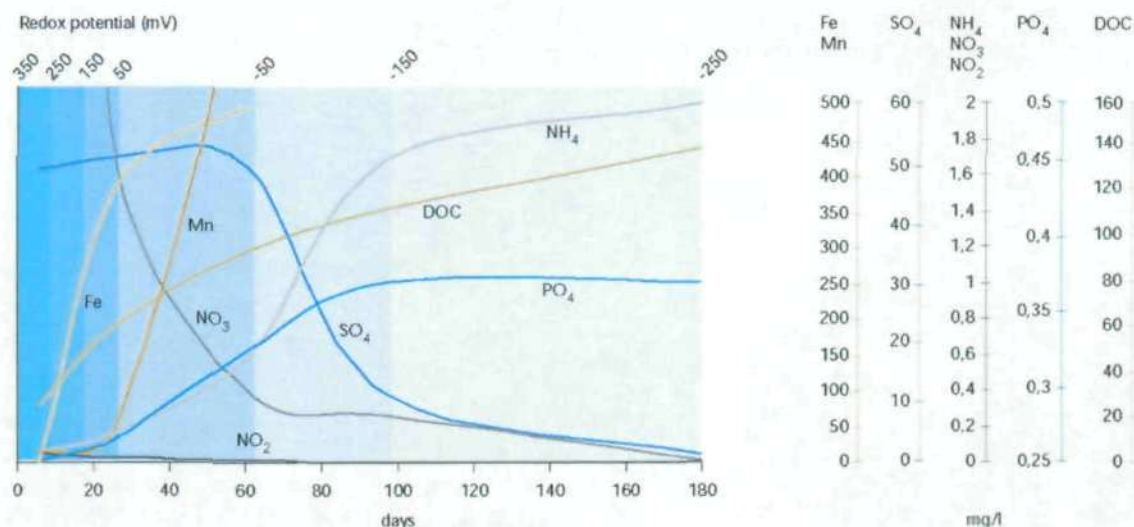


Fig. 5: Macrochemische veranderingen tijdens reductie.

Op de bovenste X-as is de redoxpotentiaal weergegeven op 3 cm onder het water-sediment scheidingsvlak. Op de onderste X-as staat de tijdschaal waarover metingen hebben plaatsgevonden. De concentraties van de individuele componenten (allen in mg/l) staan rechts weergegeven. De reductiesnelheid is in de eerste drie weken hoog door aërobe, microbiële afbraak van organisch materiaal. Er vindt onder andere mangaanreductie, ijzerreductie en denitrificatie plaats. Door micro-organismen wordt ammonium geproduceerd. Na circa 9 weken wordt het stadium van sulfaatreductie bereikt. Fosfaatmineralen gaan in oplossing en bereiken een nieuw evenwicht. De productie van DOC neemt sterk toe.

In figuren 6 t/m 15 (Bijlage 1) zijn de resultaten van de macrochemische parameters per serie weergegeven. Duidelijk is te zien hoe reductie, in vergelijking tot de aërobe monsters, effect heeft op de gemeten parameters. Met name mangaan- en ijzeroxiden ondergaan zeer snelle reductie, gevolgd door het in oplossing gaan van  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  waardoor concentraties enkele honderden grootte-orde toenemen.

Opmerkelijk is ook de sterke toename van opgelost organisch koolstof (DOC; zie figuur 5 en 15 (bijlage 1)). Deze toename is *niet* het gevolg van het louter fysiek mengen van sediment, zoals wel eens wordt gesuggereerd (Door menging zou het voor micro-organismen "bereikbaar oppervlak" van organisch materiaal worden vergroot of vernieuwd, waardoor tijdelijk verhoogde omzetting plaats vindt). Als dit het geval zou zijn, dan zou ook in de aërobe sedimenten verhoogde DOC-concentraties gemeten moeten worden. In het aërobe sediment is de concentratie over de zes maanden echter nagenoeg constant ( $\pm 20$  mg/l), hetgeen duidt op evenwicht tussen afbraak van organisch materiaal en omzetting van DOC. In het reducerende sediment stijgt deze concentratie geleidelijk naar circa 140 mg/l, een zevenvoudige verhoging. Een mogelijke verklaring van deze toename wordt in paragraaf 6.1 gegeven.

De variatie in concentraties tussen de twee doseringen met gips (50 resp. 500 mmol S) is statistisch niet significant (dat wil zeggen: er is geen behandelingsverschil). Dit houdt in dat meer dan 50 mmol S, in de vorm van mineraal gips, niet meer bijdraagt aan de oplosbaarheid in het systeem. Doordat de Ca-concentraties elkaar nauwelijks ontlopen lijkt de maximale oplosbaarheid reeds bereikt.

## 5.5 Metalen concentraties tijdens reductie

In figuren 16 t/m 22 zijn de concentraties weergegeven van respectievelijk zink, cadmium, koper, lood, nikkel chroom en arseen.

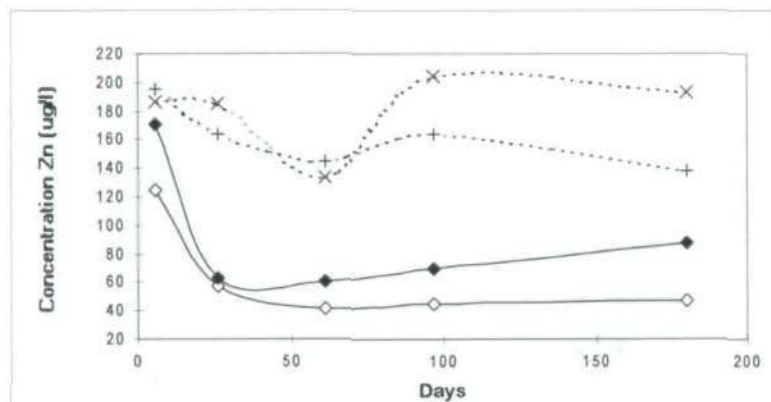


Fig. 16.  
Zink-poriewaterconcentratie  
in de aërobe en anaërobe series.

◇ = Aërobe series  
◆ = Anaërobe series  
+ = Anaërobe series + 50 mmol S  
x = Anaërobe series + 500 mmol S

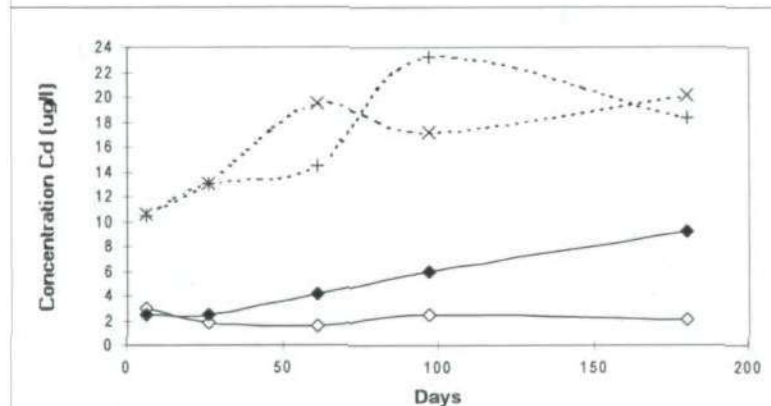


Fig. 17.  
Cadmium-poriewaterconcentraties.

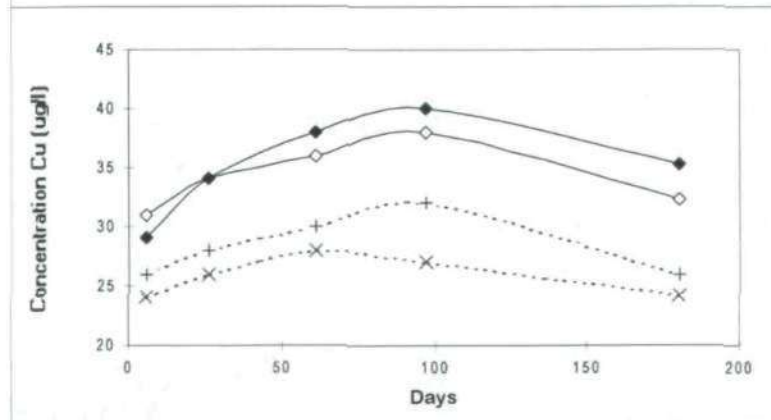


Fig. 18.  
Koper-poriewaterconcentraties.

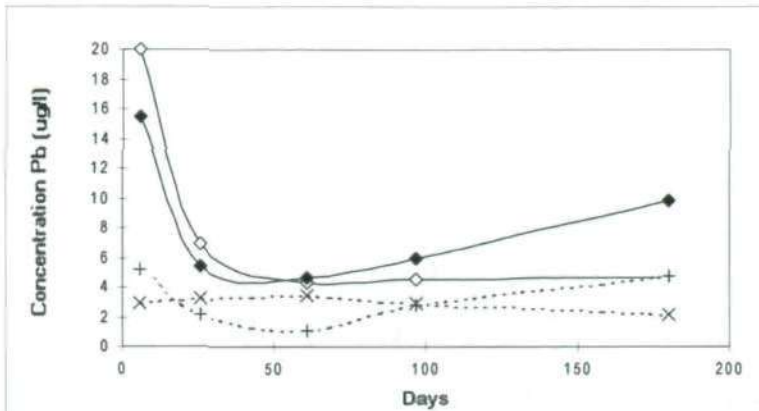


Fig. 19.  
Lood-poriewaterconcentraties.

◇ = Aërobe series  
 ◆ = Anaërobe series  
 + = Anaërobe series + 50 mmol S  
 x = Anaërobe series + 500 mmol S

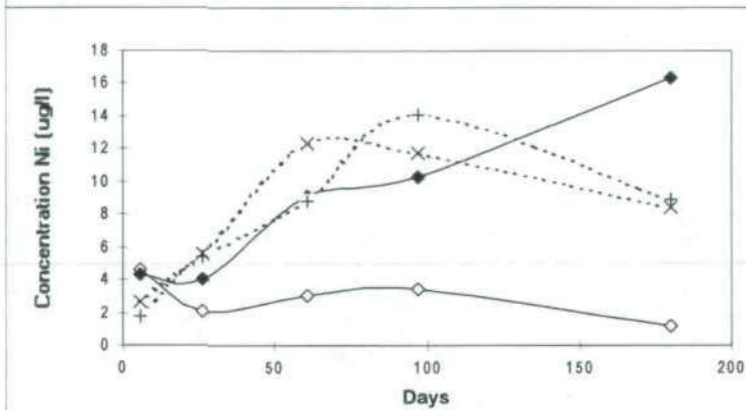


Fig. 20.  
Nikkel-poriewaterconcentraties.

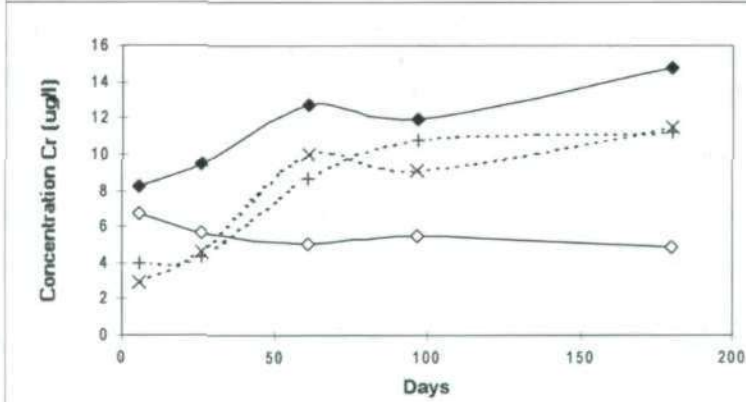


Fig. 21.  
Chroom-poriewaterconcentraties.

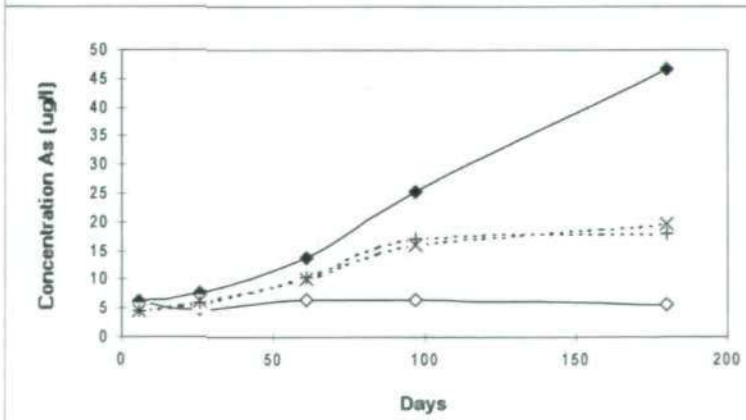


Fig. 22.  
Arseen-poriewaterconcentraties.

Uit de metingen blijkt dat alle metaalconcentraties in het poriewater van het reducerend sediment hoger zijn dan die van het aëroob sediment. Hoewel er sulfidische fasen worden gevormd (semi-kwantitatief gemeten met S-specifieke electrode en zintuiglijk waarneembaar; zie foto bijlage 3), resulteert dit niet in voldoende immobilisatie van zware metalen door sulfidecomplexatie. In tabel 6 zijn de concentraties bij aanvang van het experiment en na 180 dagen reductie (zonder gipstoevoeging) weergegeven.

TABEL 6: poriewaterconcentraties ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) van sediment bij aanvang van het experiment en na 200 dagen reductie.

	Cu	Cd	Zn	As	Pb	Ni	Cr
[C] Start	24,8	1,20	26,8	1,9	0,80	2,3	3,4
[C] Na 180 d	36	8,3	88	47	10*	16,2	15,1
Streefwaarde*	15	0,4	65	10	15	15	1

# = Landelijke streefwaarde ondiep grondwater (gewijzigde versie bijlage A: normen NW4, juni 2000).

\* = Metingen van poriewater in reducerende sedimentlagen in het veld (Vink, 1999b) leverden waarden van 60-80  $\mu\text{g/l}$ .

De aanvankelijke concentratiedaling bij Zn en Pb gedurende de eerste vier weken van het reducerende sediment is toe te wijzen aan de - ten opzichte van het aërobe poriewater - verhoogde concentraties van het inundatiewater. Zink en lood zullen zich in eerste instantie hechten aan Fe/Mn-oxiden van het sediment, waardoor concentraties dalen. Bij verdere reductie zullen de Fe/Mn-oxiden in oplossing gaan, waardoor ook zink in oplossing gaat en [Zn] weer toeneemt. Modelberekeningen voorspelden voor het gereduceerde systeem een maximale [Zn] concentratie van 73  $\mu\text{g/l}$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  mmol/l; bijlage 4 fase 1). Er wordt 80  $\mu\text{g/l}$  gemeten. Voor lood werd 3  $\mu\text{g/l}$  berekend en 10  $\mu\text{g/l}$  gemeten.

Ook in de aërobe sedimenten is deze initiële daling van enkele metaalconcentraties waargenomen. Dit wordt veroorzaakt door een grotere fase Mn/Fe-oxiden als gevolg van permanent zuurstofrijke incubatie, dus zonder periodieke inundatie en bijbehorende anoxische omstandigheden zoals dat in uiterwaarden plaatsvindt.

In hoofdstuk 6 worden de meetresultaten voor de individuele metalen en de macrochemie behandeld en worden de waarnemingen verklaard.

## 6 Discussie

### 6.1 Macrochemie

De macrochemische veranderingen tijdens reductie zijn weergegeven in Fig. 6 t/m 15 (bijlage 1) en gedeeltelijk toegelicht in paragraaf 5.4. Er treden grote veranderingen op in de concentraties van  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe(II)}$  en  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  en DOC.

De sterke toename van opgelost organisch materiaal DOC tijdens reductie blijkt grote consequenties te hebben op de metaalspeciatie en de concentraties in poriewater. In de literatuur is slechts *sporadisch melding gemaakt van de effecten van redoxpotentiaal-dalingen op de produktie van DOC*. Een sluitende verklaring hiervoor wordt niet gegeven. Een deel wordt verklaard door de toename van de pH in het systeem, waardoor de oplosbaarheid van organische complexen toeneemt (Lores & Pennock, 1998). Als gevolg hiervan neemt ook de oplosbaarheid van aan organische liganden gebonden zware metalen toe (Sauvé *et al.*, 1997).

Een mogelijke mechanistische verklaring voor de toename van DOC bij aanvang van reductie is voorgesteld door Vink *et al.* (1999). Bij afbraakexperimenten van diverse organische verbindingen onderzochten zij tijdsdynamisch de microbiële activiteit in het sediment. Zij concludeerden uit een grote set analyses dat mangaan ( $\text{Mn}^{2+}$ ) een belangrijke rol speelt bij de activiteit van micro-organismen. Mangaan is voor organismen een essentieel micronutriënt en speelt een rol in de fosforhuishouding in de mitochondriën in cellen en de metabolisering van aminozuren (Scott, 1972; Christensen *et al.*, 1956). In aërobe sedimenten is de concentratie  $[\text{Mn}^{2+}]$  in het algemeen zeer laag (in dit experiment gemiddeld  $12,1 \mu\text{g/l}$ ), en bepaalt dus - naast eventuele andere limiterende factoren - het maximale microbiële metabolisme. Bij reductie neemt de concentratie  $[\text{Mn}^{2+}]$  in het poriewater al vrij snel spectaculair toe. Hiermee is de Mn-limitering opgeheven en zal de microbiële activiteit van aërobe micro-organismen snel en kortstondig kunnen toenemen. Er zijn immers nog voldoende proton-donoren in het systeem aanwezig, omdat dit zich afspeelt tijdens de denitrificatiefase. Deze toename gaat gepaard met afbraak van organisch materiaal en de produktie van DOC. In figuur 23 is het effect van reductie op  $[\text{Mn}^{2+}]$  in poriewater weergegeven. Binnen drie weken is  $[\text{Mn}^{2+}]$  vervijfvoudigd, terwijl de concentratie DOC in deze periode is verdubbeld.

Bij hoge  $[\text{Ca}^{2+}]$  concentraties verandert de stoichiometrie van DOC. Door flocculatie en de vorming van hoogmoleculaire humusverbindingen kunnen deze zelfs uit de oplossing verdwijnen door precipitatie (Römkens en Dolfing, 1998). Dit effect wordt waargenomen bij de met gips verrijkte sedimenten. Bij een verdubbeling van de  $[\text{Ca}^{2+}]$  concentratie daalt de  $[\text{DOC}]$  concentratie met circa 50%.

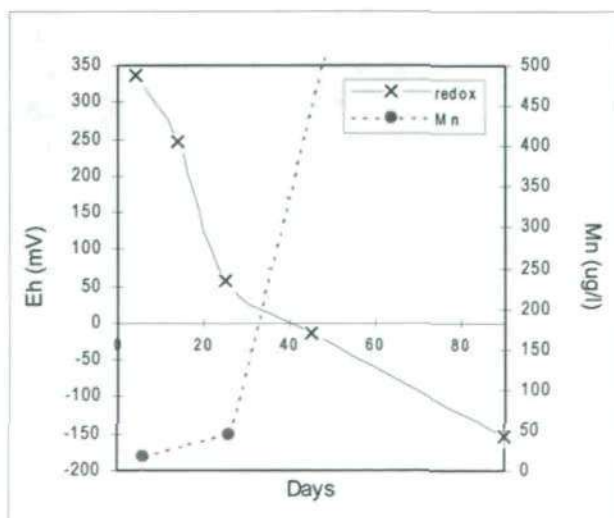


Fig. 23  
Effect van de redoxpotentiaal ( $E_h$ ) op  $[\text{Mn}^{2+}]$  concentraties in reducerend poriewater tijdens de eerste 3 maanden. In het oxische bereik zijn de concentraties van het essentiële micronutriënt limiterend voor de microbiële activiteit in het systeem.

## 6.2 Zware metalen en arseen

Uit figuren 16 t/m 22 blijkt, dat de concentraties van alle beschouwde metalen in het poriewater van de gereduceerde sedimenten hoger zijn dan die van de aërobe sedimenten. In de navolgende paragrafen worden hiervoor de resultaten voor elk element individueel bediscussieerd.

### 6.2.1 Zink

**Waarneming:** Poriewaterconcentraties in het anaërobe sediment zijn tot een factor 2 hoger dan die van het aërobe sediment. De concentraties in de met gips verrijkte sedimenten zijn tot een factor 5 hoger (Fig. 16).

**Discussie:** Zn komt in de bodem voor als divalent kation en wordt daardoor gemakkelijk door het adsorptiecomplex van de bodem (kleideeltjes, organisch materiaal en ijzer(hydr)oxiden) geadsorbeerd. Zn ondervindt hierbij competitie om sorptieplaatsen van o.a. Ca en Mg. De belangrijkste opgeloste Zn-ionsoort bij pH-waarden < 7,7 is  $Zn^{2+}$ , en bij hogere pH waarden het electrostatisch neutrale  $Zn(OH)_2$  (Lindsay, 1973). Ook kan Zn voorkomen in de carbonaat- ( $ZnCO_3$ ) of fosfaatvorm ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ). Onder anaërobe condities vormt Zn in de regel stabiele precipitaten met sulfide (wurriet:  $\log K_p = 21,6$ ). In het poriewater zijn de vrije vorm ( $Zn^{2+}$ ) en DOC-gebonden Zn dominante species (Vink, 1999b). Door het in oplossing gaan van ijzer(hydr)oxiden gaat een voor zink belangrijke sorptieplaats verloren (sulfidevorming treedt in dit stadium nog niet op), hetgeen wordt gecompenseerd door DOC; de concentratie DOC neemt toe met gemiddeld een factor 7 (van 20 mg/l naar 140 mg/l; zie Fig. 15, bijlage 1), waardoor zink in oplossing wordt gehouden. Het is nog onduidelijk of en wanneer dissociatie van DOC-gebonden zink beschikbaar komt voor sulfideprecipitatie. De hoge [Ca] concentraties in de met gips verrijkte sedimenten verhoogt de competitie om sorptieplaatsen aan lutum en evt. organisch materiaal. Gezien de overmaat [Ca] wordt deze competitie in het nadeel van Zn beslecht, dat verdreven wordt van het sorptiecomplex. [Zn] concentraties in poriewater nemen hierdoor toe met ca. 150%.

### 6.2.2 Cadmium

**Waarneming:** Poriewaterconcentraties in het anaërobe sediment zijn tot een factor 4 hoger dan die van het aërobe sediment. De concentraties in de met gips verrijkte sedimenten zijn tot een factor 10 hoger (Fig. 17).

**Discussie:** De concentraties in poriewater wordt voor cadmium voornamelijk gereguleerd door de samenstelling van het electrolyt (poriewater). Hoewel Tessier *et al.* (1979) een niet nader gespecificeerde residuele fractie als de meest relevante aanmerkte, is associatie van Cd met carbonaten (calciet) een belangrijke bindingsvorm (Buykx *et al.*, 2000). Competitie-effecten, bijvoorbeeld met  $Ca^{2+}$  of  $Fe^{n+}$ , lijkt belangrijker dan de complexatie met DOC (Lores & Pennock, 1998). Door inundatie kan calciet in oplossing gaan (resultierend in verhoogde  $[Ca^{2+}]$ ) en neemt  $[Fe^{2+}]$  toe als gevolg van de reductie van minerale ijzer(hydr)oxiden. Ook de ionpaarvorming met Cl speelt in kwantitatieve zin een belangrijke rol. De [Cl] concentraties in anaërobe series zijn ongeveer 2 keer hoger dan die in de aërobe serie. De complexvorming met sulfide (als CdS) wordt door deze processen kinetisch gehinderd, ondanks het feit dat het CdS-complex in thermodynamisch opzicht een hoge affiniteit vertoont. Voor een 0.05 M electrolyt oplossing (pH=6,5, aanwezigheid van humuszuur) vonden Warwick *et al.* (1998) een ionsoortenverdeling als volgt:  $CdCl^+$  (50,5%),  $Cd^{2+}$  (23,3%), Cd-Hum (18,7%) en  $CdCl_2$  (7%). De toevoeging van 1  $\mu M$  Ca of Fe (maar niet Al) resulteerde in hogere opgeloste fracties, hetgeen ook in het reductie-experiment werd waargenomen. Dit wordt verklaard door het in paragraaf 6.2.1 toegelichte competitie-effect.

### 6.2.3 Koper

**Waarneming:** Ten opzichte van de aërobe incubatie zijn de poriewaterconcentraties van de anaërobe sedimenten gering verhoogd. In de met gips verrijkte sedimenten zijn de concentraties circa 50% lager (Fig. 18).

**Discussie:** Koper heeft een hoge affiniteit met DOC. Rond 80% (range 30-100%) van het opgeloste Cu wordt door DOC gebonden (Lores & Pennock, 1998). Bij pH waarden van het poriewater van 7 of hoger is 90-100% van het totaal in oplossing aanwezige koper DOC gebonden (Shi *et al.*, 1998). Deze pH-afhankelijkheid blijkt ook uit het experiment: in het anaërobe sediment is de pH van het poriewater ongeveer een halve eenheid hoger dan in het aërobe sediment ( $pH_{aëroob}=6,7$ ;  $pH_{anaëroob}=7,1$ ). In een natuurlijk systeem zullen de concentraties DOC die van opgelost koper met een factor 1000 overschrijden. Dit houdt in dat sorptieplaatsen in overmaat aanwezig zijn. Verhoging van DOC zal dan nauwelijks leiden tot meer sorptie, hetgeen in het experiment ook niet wordt waargenomen. Wel kan door de afbraak van hoogmoleculaire humuszuren de gehele sorptie-affiniteit licht toenemen, omdat laagmoleculaire humine- en fulvineverbindingen doorgaans een hoge dichtheid vertonen van reactieve OH- en carboxyl groepen. Stabiliteitsconstanten van koper met organische zuren worden gegeven door o.a. Mantoura *et al.* (1978): voor zoetwater fulvinezuren:  $\log K=8,42$ ; voor huminezuur:  $\log K=9,54$ .

Door o.a. Römkens & Dolfing (1998) werd aangetoond dat de stoichiometrie van DOC onder invloed van calcium verandert (zgn. flocculatie) en zelfs uit de oplossing kan verdwijnen door precipitatie. Dit effect is in de experimenten ook waargenomen voor de met gips verrijkte sedimenten (Zie hiervoor ook figuur 15, bijlage 1). Deze precipitatie gebeurt hoofdzakelijk met de hoogmoleculaire humusverbindingen. Eyrolle & Benaim (1999) karakteriseerden de fractie DOC waaraan koper preferent gebonden is aan de fractie 20.000-100.000 Da. Bij Ca-concentraties van 400 mg/l in het poriewater, vergelijkbaar met de met gips verrijkte sedimenten uit het experiment, werd 50% van het DOC uit het poriewater verwijderd. Dit resulteerde in een verlaging van de Cu-concentratie van 40 tot 60%, hetgeen zeer goed overeen met de hier gepresenteerde metingen uit het reductie-experiment (fig. 18).

### 6.2.4 Lood

**Waarneming:** De poriewaterconcentraties in het anaërobe sediment waren aan het eind van het experiment een factor 2 hoger dan in het aërobe sediment en namen nog sterk toe. Toevoeging van gips resulteert in verlaagde concentraties (Fig. 19).

**Discussie:** Een groot deel van het lood is geassocieerd met de vaste organische fase. Van alle metalen is de affiniteit voor organisch materiaal van lood het hoogst. In de Irving-Williams reeks is de afnemende affiniteit gegeven:  $Pb > Cu > Ni > Co > Zn > Cd > Fe > Mn > Mg$ . Volgens Sauvé *et al.* (1997) is, bij lage pH-waarden, 30-50% van het opgeloste Pb aanwezig als DOC-gebonden complexen. Bij neutrale pH-waarden is deze fractie 80-99%. Een verhoging van de pH stimuleert de vorming van organo-Pb complexen en verhoogt de oplosbaarheid ervan.

De oplosbaarheid van mineraal Pb wordt ook in belangrijke mate gereguleerd door fosfaat. Een belangrijke vorm is  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  (chloropyromorfiet). Bij pH-waarden  $< 5,6$  wordt de oplosbaarheid gereguleerd door het strengiet/ijzerhydroxide systeem ( $FePO_4$  en  $Fe(OH)_3$ ). Bij  $pH > 5,6$  wordt de oplosbaarheid gedicteerd door de minerale fase  $Ca_5(PO_4)_3OH$  (hydroxyapatiet), in evenwicht met de fosfaat-activiteit van  $H_2PO_4^-$  (Japony & Young, 1994). Dit

bindingsmechanisme is in de landbouw veel toegepast door met fosfaatgiften de mobiliteit en toxiciteit van het in de bodem aanwezige lood te reduceren (Davenport & Peryea, 1991).

Door Sauvé *et al.* (1998) is waargenomen dat de oplosbaarheid van Pb-fosfaten toeneemt met een verhoging van de pH. Dit speelt waarschijnlijk een rol spelen bij de anoxische sedimentlagen van Maas-uitwaarden (in situ). Hier werden Pb concentraties gemeten tot 80  $\mu g/l$  (Vink, 1999b). Dit is hetzelfde sediment als in de reductieproef is gebruikt, maar verkeert in het veld reeds in evenwicht met de fosfaatfase. De hoge Pb concentraties kunnen door dit

fosfaatmechanisme worden verklaard. Complexvorming met sulfiden ( $\text{PbS (s)}$ ) wordt in dit systeem kinetisch gehinderd.

Naast de regulatie door fosfaat is de oplosbaarheid van lood gerelateerd aan de speciatie van Fe via de oplosbaarheid van Fe-minerale fasen. Pb en Fe(II) hebben vergelijkbare complexeringsaffiniteit aan liganden. Dong *et al.* (2000) en anderen beschreven de relatie tussen de oplosbaarheid van lood en de Fe partitie in bodems. In suboxische en anaërobe segmenten van bodems vonden zij een lineair verband tussen Pb en Fe, met correlatiecoëfficiënten ( $R^2$ ) van 0,71-0,91. Uit de gegevens van Vink (1999b) werd voor twee bodemkolommen met redoxovergangen een correlatie tussen opgelost Pb en Fe(II) gevonden van  $> 0,99$ . Dit is weergegeven in figuur 24. In deze kolommen zijn 14 opeenvolgende segmenten bemonsterd, met behoud van de per segment heersende redoxcondities. Uit deze gegevens kan worden afgeleid dat 1 mol Pb geassocieerd is met circa 140 mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

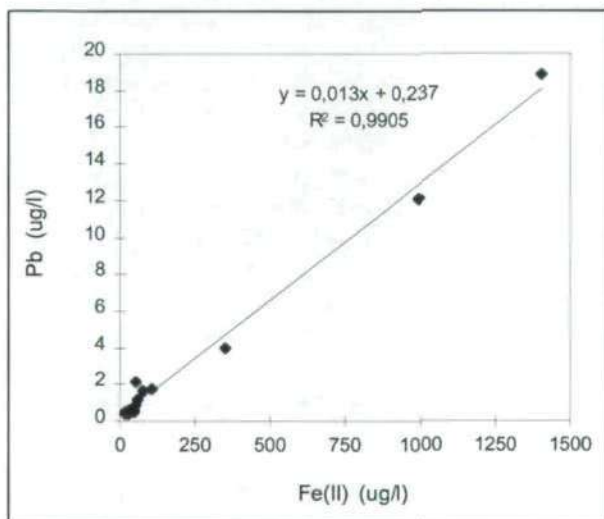


Fig. 24  
Relatie tussen opgeloste fracties Pb en Fe(II) (Afgeleid uit Vink, 1999b).

De waargenomen verlaging van Pb-concentraties door de toevoeging van gips is voornamelijk niet geheel duidelijk. Blijkbaar speelt hier het competitie-effect om sorptieplaatsen, zoals bijvoorbeeld voor Zn en Cd is waargenomen, geen rol. Buykx *et al.* (2000) vonden voor sediment met pH 7,46 dat circa 10% van het lood geassocieerd was met de carbonaatfase. Er zou gespeculeerd kunnen worden dat door de toevoeging van gips de Ca-concentratie in poriewater wordt verhoogd, waardoor de oplosbaarheid van  $\text{CaCO}_3$  wordt verlaagd. Dit zou kunnen resulteren in een grotere Pb- $\text{CaCO}_3$  fase. Of dit bij het experiment een rol heeft gespeeld blijft onbevestigd.

### 6.2.5 Nikkel

**Waarneming:** Anaërobe poriewaterconcentraties waren 4 tot 8 maal hoger dan die van de aërobe sedimenten. Het effect van gipstoevoeging is niet significant (Fig. 20).

**Discussie:** Een belangrijk deel van het nikkel in sediment is geassocieerd met de organische fase, en meer dan 20% bevindt zich in de Fe/Mn oxide fase (Tessier *et al.*, 1979). Sorptie aan de ijzerfase vindt plaats vanaf pH 5,5 ("zero charge"), terwijl sorptie aan de Mn-fase ook in het zure bereik optreedt. (Richter & Theis, 1980). Onder anaërobe condities wordt nikkel vrijgemaakt van ijzer(hydr)oxiden door reductie van Fe(III) naar Fe(II). Volgens Francis & Dodge (1990) is dit een microbiel gefaciliteerd proces. Onder anaërobe condities zou NiS gevormd kunnen worden (Morel *et al.*, 1973). Dit mineraal is van alle metaalsulfiden het meest stabiele ( $\log K \approx 41$ ). Buykx

et al. (2000) vonden voor waterbodemsediment echter een dermate gering effect van oxidatie op de mobilisatie van Ni dat zij concludeerden dat de sulfide gebonden fase (NiS) ondergeschikt is aan andere bindingsvormen. De AVS-methode (bepalen van de zuur-oplosbare sulfiden) is daarom geen geschikte schatter voor Ni-toxiciteit, temeer ook omdat hierbij geen rekening wordt gehouden met de CRS (*chromium reducible sulphide*), een in oxidatief opzicht persistentere sulfide fase.

De oplosbaarheid van nikkel carbonaat ( $\text{NiCO}_3$ ) is dermate hoog ( $\log K_s = -6,87$ ; Smith & Martell, 1976) dat deze vorm kwantitatief niet van belang is in sediment. De hydroxide-vormen ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (s) en  $\text{Ni}(\text{OH})^+$ ) prevaleren, met name bij hogere pH waarden ( $\text{Ni}(\text{OH})^+$  bij  $\text{pH} > 8$ ;  $\text{Ni}(\text{OH})_2^0$  bij  $\text{pH} 9-12$  (Richter & Theis, 1980)). Onder aërobe omstandigheden en bij  $\text{pH} < 6$  domineert  $\text{Ni}^{2+}$  (ca. 90% van het totaal opgelost bij  $\text{pE}=12$ ) en het anorganisch sulfaat,  $\text{NiSO}_4^0$  (aq). In "natuurlijke" watersystemen bevindt 50-80% van het nikkel zich in de oplosbare ( $< 2\mu\text{m}$ ) vorm (Snodgrass, 1980). Stabiliteitsconstanten van nikkel met organische zuren worden gegeven door o.a. Mantoura et al. (1978): voor zoetwater fulvinezuren:  $\log K=4,3$ ; voor huminezuur:  $\log K=5,2$ .

Om de belangrijkste regulerende omgevingscondities voor uiterwaardsediment ( $\text{pH} > 5,5$ ) af te leiden zijn studies Richter & Treis (1980) gebruikt. Deze zijn:

1. Beschikbaar oppervlakte ijzeroxiden; Onder reducerende omstandigheden zal het beschikbaar oppervlak Fe-oxiden afnemen, waardoor, zoals ook bij o.a. Pb het geval is, deze sorptieplaats voor Ni verloren gaat. Ni-concentraties in poriewater zullen dan stijgen.
2. pH; Sorptie aan Fe/Mn (hydr)oxiden neemt toe bij hogere pH waarden ( $> 6$ ) waardoor het effect van reductie op [Ni] groter is dan bij lagere pH waarden.
3. Sulfaat concentratie; Richter & Treis vonden een 1:1 relatie tussen  $[\text{SO}_4]$  en  $[\text{Ni}_{\text{opgelost}}]$ . In de met gips verrijkte sedimenten, waarbij sulfaatconcentraties een factor 30 toenamen, is een dergelijk effect echter niet waargenomen.

## 6.2.6 Chroom

**Waarneming:** Poriewaterconcentraties van het anaërobe sediment zijn tot een factor 3 hoger dan die van het aërobe sediment. De concentraties in de met gips verrijkte sedimenten zijn niet significant afwijkend van de niet-verrijkte anaërobe series (Fig. 21).

**Discussie:** De reductie van chroom gebeurt van de Cr(VI) naar de Cr(III) vorm en wordt gefaciliteerd door de microbiële reductie van humusverbindingen. De aërobe vorm, het hoog toxische en carcinogene Cr(VI), heeft als belangrijkste ionsoort het chromaat,  $\text{CrO}_4^{2-}$  of  $\text{HCrO}_4^{2-}$ , beiden oxyanionen. Voor natuurlijke, aërobe watersystemen ( $\text{pH} > 6$ ) rapporteerden Nakayama et al. (1981) de volgende verdeling van ionsoorten in de waterfase: anorganisch Cr(VI): 25-40%; anorganisch Cr(III): 10-20%; gecomplexed aan DOC: 45-60%.

De anaërobe vormen (Cr(III)) zijn  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  of  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  en zijn electrostatisch neutraal, waardoor beperkte sorptie aan kleimineralen of organisch materiaal plaatsvindt. Onder gereduceerde omstandigheden zullen Cr-concentraties (van Cr(III)) in de regel dus hoger zijn dan onder aërobe omstandigheden. Relatieve DOC-fracties zijn lager dan onder aërobe omstandigheden. De toename van [DOC] bij reductie speelt dus slechts een ondergeschikte rol in de oplosbaarheid van Cr.

## 6.2.7 Arseen

**Waarneming:** Poriewaterconcentraties van het anaërobe sediment zijn tot een factor 10 hoger dan die van het aërobe sediment. De concentraties in de met gips verrijkte sedimenten zijn ongeveer de helft lager dan die van de niet-verrijkte anaërobe series (Fig. 22).

*Discussie:* Onder aërobe omstandigheden komt As voornamelijk voor als arsenaat (As(V);  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  en  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ). Arsenaat wordt sterk geadsorbeerd aan hydroxides en organisch materiaal en is daardoor weinig mobiel. De aanwezigheid van fosfaat, dat sterke overeenkomsten heeft met het gedrag van arsenaat, zal een grotere mobiliteit van As kunnen veroorzaken vanwege concurrentie om bindingsplaatsen (Davenport & Peryea, 1991). Onder anaërobe omstandigheden wordt arsenaat omgezet in arseniet (As(III);  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$ , dat veel mobieler is (Pierce & Moore, 1982). Er ontstaat uiteindelijk een evenwicht tussen arsenaat en arseniet, waardoor zowel As(III) als As(V) naast elkaar kunnen voorkomen. Onder anaërobe omstandigheden wordt As door het in oplossing gaan van hydroxiden alleen nog geadsorbeerd aan organisch materiaal. Het gedrag van As wordt dan ook door adsorptieprocessen geregeld.

## 7 Conclusies

In het reductie-experiment werd gebruik gemaakt van aërobe grond, afkomstig uit een uiterwaard van de Maas, dat door middel van inundatie met oppervlaktewater van de Maas effectief kon worden gereduceerd. Hiermee werd berging onder water gesimuleerd.

De bevindingen van het experiment kunnen als volgt worden samengevat:

- De concentraties in het poriewater van de gereduceerde sedimenten zijn voor alle beschouwde metalen (Zn, Cd, Ni, Pb, Cr, Cu en As) *hoger* dan die van de aërobe sedimenten. Hoewel gangbaar wordt aangenomen dat bij stort van sediment onder (grond)water vastlegging van metalen door sulfiden zal plaatsvinden, treedt binnen een periode van tenminste zes maanden *geen* immobilisatie van metalen op. Bij reductie van aëroob uiterwaard sediment gaat door het in oplossing gaan van ijzer(hydr)oxiden en ijzerfosfaten (strengiet) belangrijke sorptiefasen verloren, hetgeen niet instantaan door sulfidecomplexering kan worden gecompenseerd.
- Het duurt circa drie maanden voordat in de reducerende sedimenten sulfidevorming optreedt. Metaalprecipitatie door sulfidecomplexatie treedt echter, binnen een periode van minstens zes maanden, niet op, hoewel dit thermodynamisch gezien mogelijk zou moeten zijn. Door veranderingen in de macrochemie, waaronder de produktie van hoge concentraties (hoogmoleculair) DOC, wordt metaal-sulfide binding van Zn, Cd, Ni, Pb en Cu kinetisch gehinderd. De verhoogde concentraties van Cr en As worden door andere mechanismen gereguleerd.
- De versnelde produktie van DOC aan het begin van reductie lijkt een door  $[Mn^{2+}]$  (en mogelijk  $[NH_4^+]$ ) gefaciliteerd proces. Mn is een essentieel micronutriënt dat een katalytische functie vervult bij enzymreacties. De  $Mn^{2+}$ -concentraties onder aërobe condities zijn zeer waarschijnlijk limiterend voor maximale microbiële activiteit van aërobe micro-organismen, waaronder bacteriën en schimmels. Bij reductie komt  $Mn^{2+}$  in oplossing, waardoor deze limitering wordt opgeheven. De verhoogde microbiële activiteit en de produktie van DOC lijkt zich met name in de denitrificatieperiode voor te doen.
- De oplosbaarheid van organisch materiaal en de complexatie van metalen aan opgeloste organische liganden is positief gecorreleerd met de pH. De pH van het poriewater neemt tijdens het reductieproces met ongeveer een halve eenheid toe van ca. 6,7 naar ca. 7,1. Dit effect is voor alle metalen (uitgezonderd Cr, As) van belang, maar met name voor Pb en Ni.
- Toevoeging van mineraal gips ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) resulteert in verhoogde concentraties voor zink en cadmium. Voor koper en lood resulteert de toevoeging in een verlaging van concentraties. Voor nikkel is geen significant verschil aangetoond. Chroom en arseen vertonen intermediair gedrag, dat wil zeggen dat concentraties bij gips toevoeging hoger zijn dan in de aërobe bodem, maar lager dan in het gereduceerde sediment. Sulfide-deficiëntie is voor deze sedimenten duidelijk niet aan de orde; de verhoging van  $[Ca^{2+}]$  in het systeem, als gevolg van het oplossen van gips, resulteert in competitie-effecten rondom het sorptiecomplex voor Zn en Cd. Ook wordt de stoichiometrie van DOC beïnvloedt, hetgeen de opgeloste concentraties van Ni, Pb en Cu bepaald.
- Voor de afbraaksnelheidsconstante van organisch materiaal in sediment onder aërobe condities word de waarde  $-0.02 \text{ d}^{-1}$  gemeten. Voor anaërobe condities werd voor de korte/middellange termijn ( $< 1 \text{ jr.}$ ) de waarde  $0 \text{ d}^{-1}$  afgeleid.
- Voor het bepalen van de reductiesnelheid van aëroob sediment kunnen betrouwbare ( $r^2 > 0.962$ ) functies worden afgeleid. Afhankelijk van de diepte hebben deze functies de

algemene logaritmische vorm  $E_h = -X \ln(t) + Y$ , waarbij  $E_h$  de waarde van de redoxpotentiaal voorstelt.

- In microbiel opzicht moet onderscheid worden gemaakt tussen waterbodem en landbodem. De randvoorwaarden die de relevante microbiële populaties stellen aan de omgeving bepalen of bepaalde redoxreacties volgens thermodynamische regels verlopen of dat zij daarbij kinetisch worden gehinderd. In duidelijkere bewoordingen: de geochemie van waterbodems is niet zonder meer overdraagbaar naar onder water geplaatste landbodem, althans niet op korte termijn.
- De conclusies uit fase 1, waarbij modelberekeningen werden uitgevoerd en veldmetingen werden verricht, voorspelden dat er onvoldoende immobilisatie zou optreden voor lood, arseen en mogelijk koper. Nikkel en chroom werden niet gemodelleerd. Naar aanleiding van het reductie-experiment dienen deze conclusies te worden aangevuld voor de overige metalen. De verwachte pH stijging van 0.5 eenheid wordt experimenteel bevestigd.

## 8 Aanbevelingen

Bij stort van met metalen verontreinigd uiterwaardegrond onder grondwaterniveau moet rekening worden gehouden met verhoogde concentraties in het poriewater. De algemeen heersende gedachte dat sediment na stort snel reduceert en stabiele metaalprecipitaten vormt moet met grote voorzichtigheid worden betracht.

Hoewel bovenstaande gedachte algemeen gangbaar is, wordt deze in verspreidingsberekeningen niet consequent toegepast. Indien volledige precipitatie van metalen (als metaalsulfiden) zou optreden, zou immers een oneindig grote verdelingscoëfficiënt dienen te worden gehanteerd en dientengevolge een maximale retardatie (= minimale verspreiding) worden afgeleid. Immers, de concentraties in het poriewater naderen nul-waarden. Dit is echter bijna nooit het geval. Het gebruik van  $K_d$ -waarden bij verspreidingsberekeningen is in beginsel onjuist, omdat voor verdunning van gecontamineerd poriewater door grondwater niet accuraat een verdiscontering kan plaatsvinden. Vanwege de eenvoud is het gebruik van verdelingscoëfficiënten in rekenmodellen wel begrijpelijk, maar de uitkomsten moeten met de nodige scepsis worden behandeld.

Hoe men het ook wendt of keert, verhoogde poriewaterconcentraties zullen - in termen van vrachten - verhoogde emissies tot gevolg hebben. In hoeverre deze verhoogde vrachten ook verhoogde risico's met zich mee brengen, hangt af van de concentraties die tijdens verspreiding optreden. Zoals gezegd zullen deze zogenaamde "verspreidingsconcentraties" mogelijk lager zijn dan de concentraties in het depot vanwege te verwachten verdunning met het grondwater in het watervoerende pakket. De te verwachten concentraties die zich in de verspreidingsroute zullen voordoen moeten vervolgens worden vergeleken met achtergrondconcentraties, of de voor het gebied "gangbare" concentraties die getoetst kunnen worden aan toxicologische normen.

Een verhoging van de poriewaterconcentraties van metalen na stort treedt naar verwachting voornamelijk op voor aëroob (terrestrisch) sediment. Voor reeds gereduceerde sedimentlagen, bijvoorbeeld de lagen die permanent onder de gemiddeld laagste grondwaterstand (GLG) liggen, zullen naar verwachting niet tot dezelfde verhogingen van de poriewaterconcentraties leiden. Een geringe verhoging is hierbij niet geheel uit te sluiten: er is eerder waargenomen dat door verstoring van sediment de concentraties kortstondig worden verhoogd. Dit heeft te maken met de tijdelijk verhoogde ontsluiting van organisch materiaal en zeer waarschijnlijk ook de beschikbaarheid van macro-ionen. Bij berging van uiterwaardsediment is het wellicht zinvol om onderscheid te maken in "oorspronkelijk frequent aëroob" (> GHG; veelal winterbedmateriaal) en permanent verzadigd sediment (< GLG).

De macrochemie en speciatie van zware metalen na stort wordt bepaald door de mate en snelheid waarin sediment reduceert. Dit is weer sterk afhankelijk van de samenstelling. Het hier beschreven reductie-experiment is uitgevoerd met het fluviatiele sediment van de Maas. Het is zeer zinvol om na te gaan in hoeverre de conclusies overdraagbaar zijn naar sedimenten van andere riviersystemen.

Voor het uitvoeren van een reductieproef met sediment, met bijbehorende analytische voorwaarden, wordt aanbevolen om aan te sluiten bij het in Hoofdstuk 4 beschreven protocol. Hierbij is het zinvol om langer te monitoren dan de hier gehanteerde zes maanden, omdat een aantal mechanismen waarschijnlijk nog niet volledig in evenwicht is gekomen met het water-sediment systeem.



## Nawoord

Tijdens het uitvoeren van een reductieproef zijn er enkele kritieke fasen die het welslagen in hoge mate beïnvloeden. Deze liggen zowel op het logistieke als op het kwalitatieve vlak. Het *à la minute* in behandeling nemen van anaëroob poriewater voor analyse verlangt flexibiliteit, bereidwilligheid, maar vooral ook betrokkenheid van de analisten. Mijn dank gaat uit naar alle betrokkenen van het laboratorium (IML) van het RIZA. In het bijzonder wil ik Kees Miermans bedanken voor zijn onvoorwaardelijke inzet en vakkunde hierbij.



## LITERATUUR

- Berner, R.A. (1981): A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sediment Petrology* 51:359-365.
- Buykx, S.E.J., Bleijenberg, M., Van den Hoop, M.A.G.T. & Loch, J.P.G. (2000): The effect of oxidation and acidification on the speciation of heavy metals in sulfide rich freshwater sediments using a sequential extraction procedure. *J. Environ. Monitor.* 1:23-28.
- Christensen, H.N., Aspen, A.J. & Rice, E.G. (1956): Metabolism in the rat of three amino acids lacking  $\alpha$ -hydrogen. *J. Biological Chemistry* 220:287-294.
- Davenport, J.R. & Peryea, F.J. (1991): Phosphate fertilizers influence leaching of lead and arsenic in a soil contaminated with lead and arsenate. *Water, air, soil Pollut.* 57:101-110.
- Dong, Y., Ma, L.Q. & Rhue, R.D. (2000): Relation of enhanced Pb solubility to Fe partitioning in soils. *Environ. Poll.* 110:515-522.
- Eyrolle, F. & Benaim, J.Y. (1999): Metal available sites on colloidal organic compounds in surface waters. *Water Research* 4:995-1004.
- Frintrop, P.C.M. (2000): De bepaling van het gehalte organisch stof in waterbodems. RIZA, Lelystad.
- Francis, A.J. & Dodge, C.J. (1990): Anaerobic microbial remobilization of toxic metals coprecipitated with iron oxide. *Environmental Science and Technology* 24:373-378.
- Houba, V.J.G., Van der Lee, J.J. & Novozamski, I. (1997). Soil and plant analysis part 5B. Wageningen Universiteit.
- Japony, M. & Young, S.D. (1994): The solid-solution equilibria of lead and cadmium in polluted soils. *European Journal of Soil Science* 45:59-70.
- Lin, X., Burns, R.C. & Lawrance, G.A. (1998): Effect of electrolyte composition and of added iron(III) in the presence of selected organic complexing agents on nickel(II) precipitation by lime. *Water Research* 12:3637-3645.
- Lindsay, W.L. (1973): Inorganic reactions of sewage wastes in soils. In: *Recycling municipal sludges and effluents on land*. Champaign, Ill., 91-96.
- Nakayama, E., Tokoro, H., Kuwamoto, T. & Fujinaga, T. (1981): Dissolved state of chromium in seawater. *Nature* 290:768-770.
- Nguyen, M.L. & K.M. Goh (1994): Sulphur cycling and its implications on sulphur fertilizer requirements of grazed grassland ecosystems. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 49:173-206.
- Lores, E. & Pennock, J.R. (1998): The effect of salinity on binding of Cd, Cr, Cu and Zn to dissolved organic matter. *Chemosphere* 5:861-874.
- Mantoura, R.C.F., Dickson, A. & Riley, J.P. (1978): The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuar. Coastal Mar. Sci.* 6:387-408.
- Morel, F.M.M., McDuff, R.G. & Morgan, J.J. (1973): Interactions and chemostasis in aquatic chemical systems. Role of pH, pE, solubility and complexation. In: (P.C. Singer, ed.) *Trace metals and metal-organic interactions in natural waters*. Ann Arbor Sci., pp. 157-200.
- Pierce, M.L. & Moore, C.B. (1982): Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research* 16:1247-1253.
- Richter, R.O. & Theis, T.L. (1980): Nickel speciation in a soil/water system. In: (J. Nriagu, ed.) *Nickel in the environment*. John Wiley, New York.
- Sauvé, S., McBride, M. & Hendershot, W. (1997): Soil solution speciation of  $Pb^{2+}$ : effects of organic matter and pH. *Environmental Pollution* 2:149-155.
- Sauvé, S., McBride, M. & Hendershot, W. (1998): Lead phosphate solubility in water and soil suspensions. *Environmental Science and Technology* 32:388-393.
- Scott, M.L. (1972): Trace elements in animal nutrition. In: (R.C. Dinauer, ed.) *Micronutrients in agriculture*. SSSA, Madison, pp. 555-591.
- Shi, B., Allen, H.E., Grass, M.T. & Ma, H. (1998): Modelling copper partitioning in surface waters. *Water Research* 12:3756-3764.
- Smith, R.M. & Martell, A.E. (1976): Critical stability constants IV: Inorganic complexes. Plenum Press, New York.
- Snodgrass, W.J. (1980): Distribution and behavior of nickel in the aquatic environment. In: (J. Nriagu, ed.) *Nickel in the environment*. John Wiley, New York.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 7:844-851.
- Vink, J.P.M., G. Schraa & S.E.A.T.M. van der Zee (1999): Nutrient effects on microbial transformation of pesticides in nitrifying surface waters. *Environmental Toxicology* 14:329-338.

- 
- Vink, J.P.M. (1999a): Zware metalen in reducerend sediment. Plan van aanpak, fase 1+2. April 1999. RIZA, Lelystad.
- Vink, J.P.M. (1999b): Beschikbaarheid van zware metalen in Maas uiterwaarden en in reducerend sediment. AKWA/RIZA rapport 99.014, Lelystad.
- Vink, J.P.M. en Hendriks, A.J (1999): *Zware metalen in sediment wel degelijk een ecotoxicologisch risico*. H<sub>2</sub>O 13:38-39.
- Warwick, P., Hall, A., Pashley, V., Van der Lee, J. & Maes, A. (1998): Zinc and cadmium mobility in sand: effects of pH, speciation, CEC, humic acid and metal ions. Chemosphere 10:2283-2290.

## BIJLAGEN



# BIJLAGE 1: Macrochemische parameters

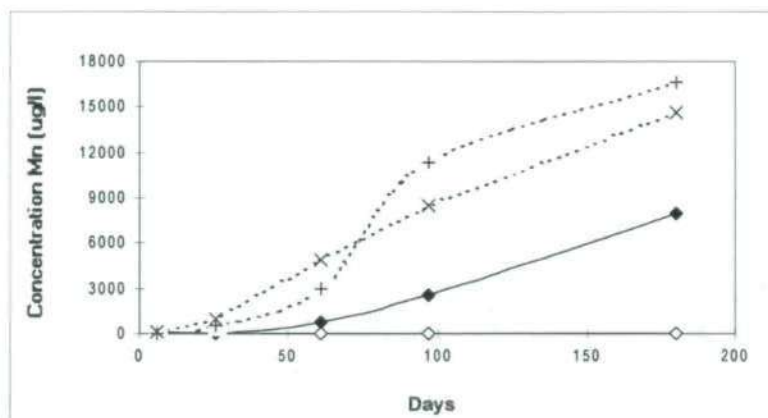


Fig. 6.  
Mangaan-poriewaterconcentratie  
in de aërobe en anaërobe series.

◇ = Aërobe series  
◆ = Anaërobe series  
+ = Anaërobe series + 50 mmol S  
x = Anaërobe series + 500 mmol S

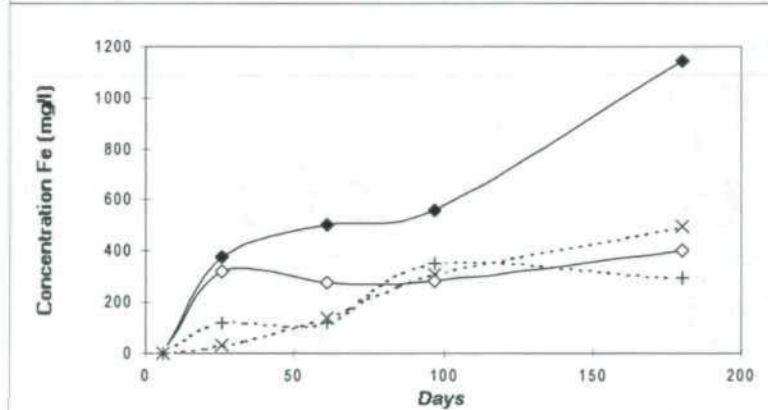


Fig. 7.  
IJzer-poriewaterconcentraties.

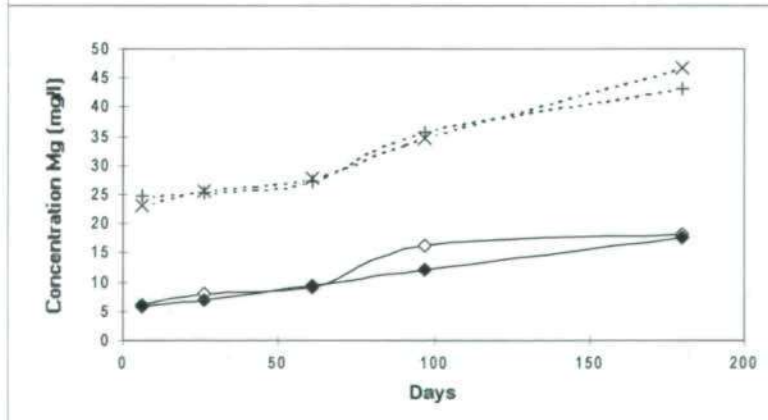


Fig. 8.  
Magnesium-poriewaterconcentraties.



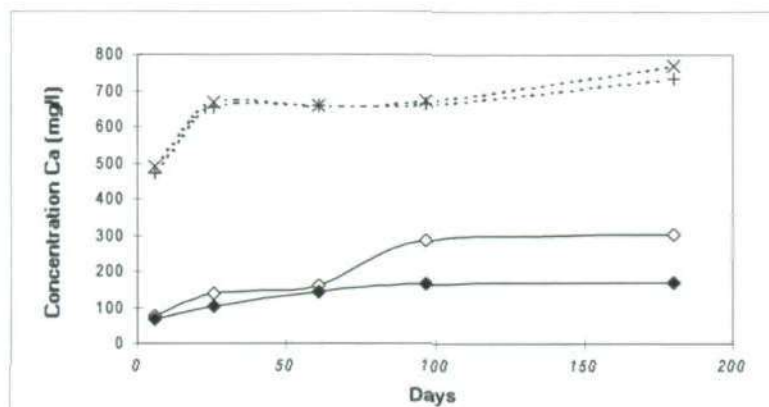


Fig. 9.  
Calcium-poriewaterconcentraties.

◇ = Aërobe series  
◆ = Anaërobe series  
+ = Anaërobe series + 50 mmol S  
x = Anaërobe series + 500 mmol S

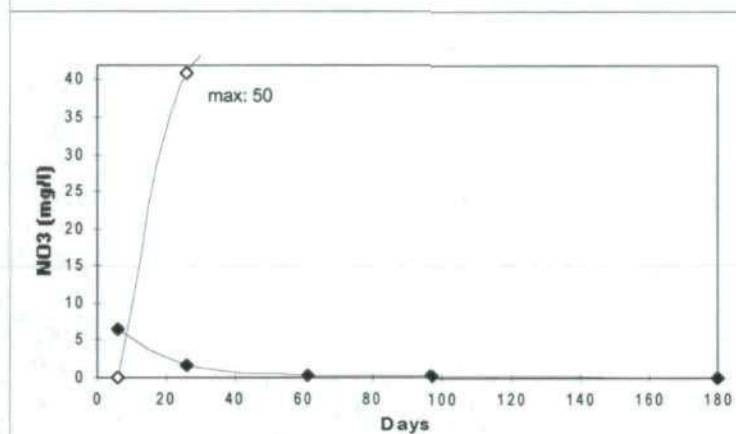


Fig. 10.  
Nitraat-poriewaterconcentraties.

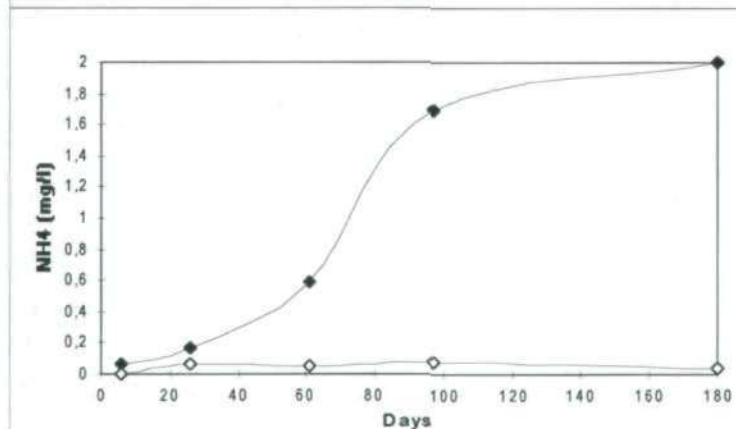


Fig. 11.  
Ammonium-poriewaterconcentraties.

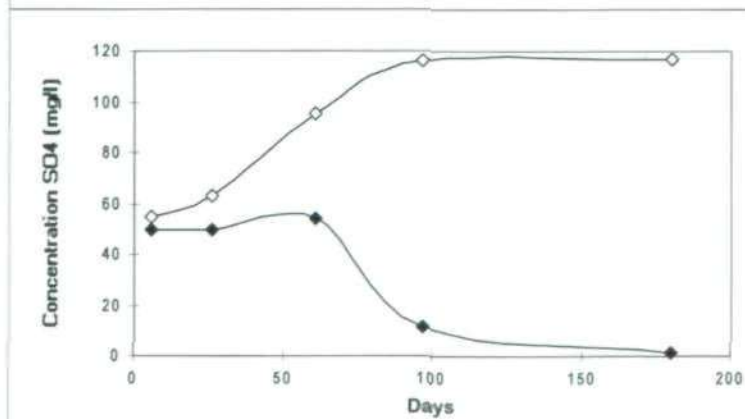
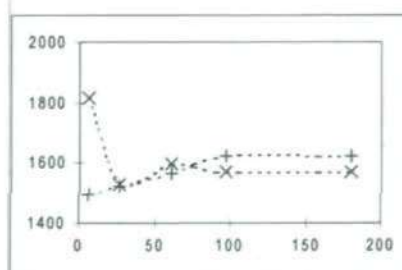


Fig. 12.  
Sulfaat-poriewaterconcentraties.





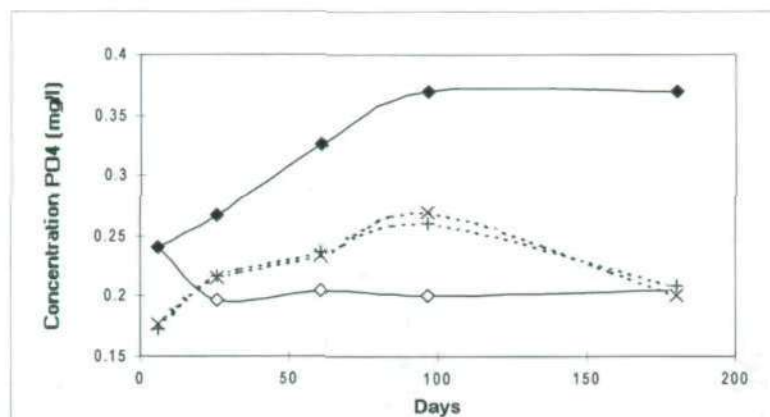


Fig. 13.  
Fosfaat-poriewaterconcentraties.

◇ = Aërobe series  
 ● = Anaërobe series  
 + = Anaërobe series + 50 mmol S  
 x = Anaërobe series + 500 mmol S

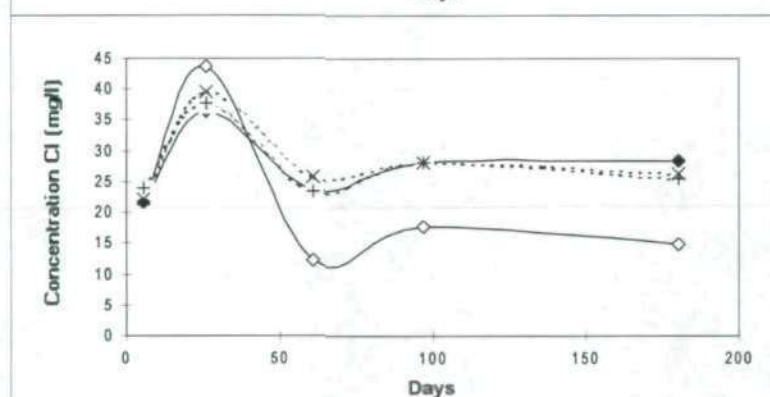


Fig. 14.  
Chloride-poriewaterconcentraties.

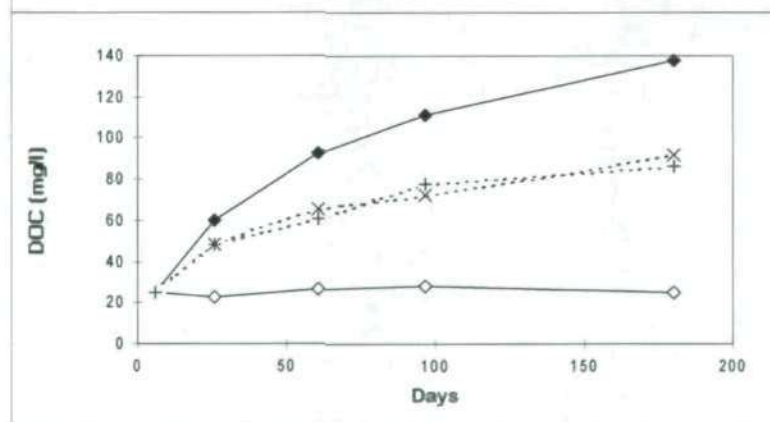


Fig. 15.  
DOC-poriewaterconcentraties.



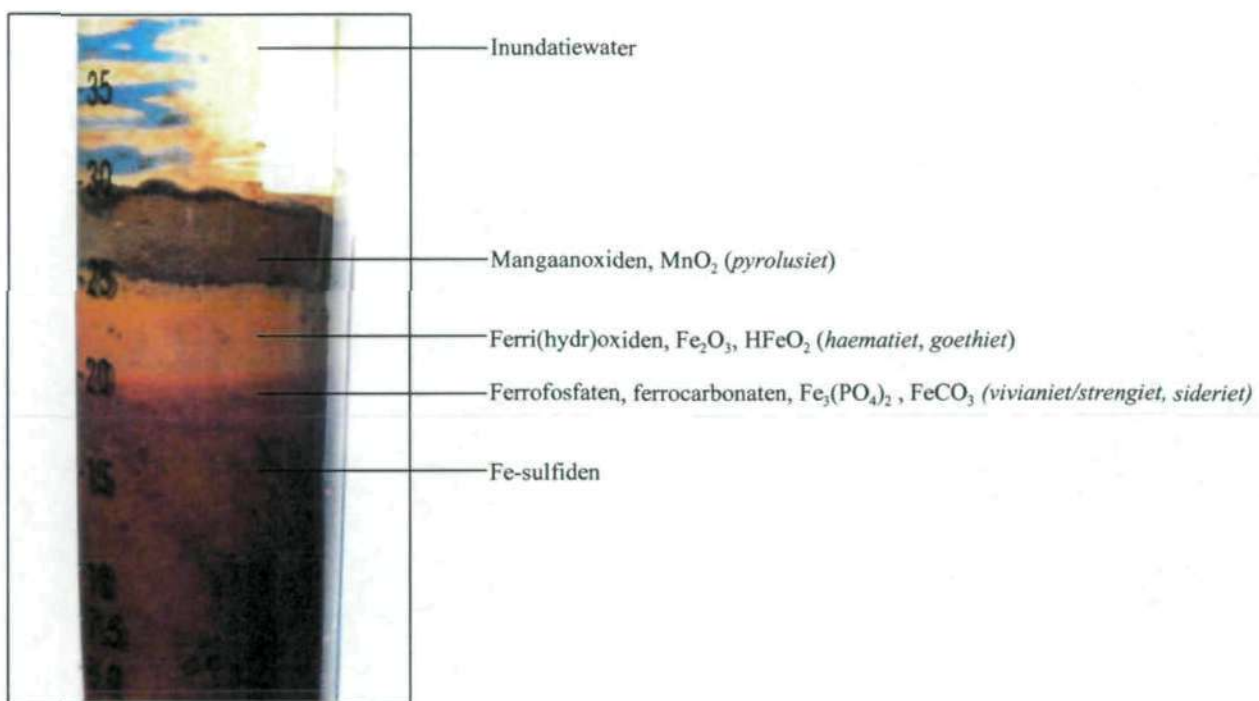
## BIJLAGE 2: Afbraak organisch materiaal.

Organisch C in g/kg dw.

Monster	Dag	Bepalingsmethode		
		Kurmies	Koperkolom	gloeimethode
A1 (aëroob)	6	79	72	74
A4 (aëroob)	97	75	75	71
A5 (aëroob)	180	74.3	71	70
A6 (aëroob)	273	76.8	73	61
AN0-1 (anaëroob)	6	84.9	82	72
AN0-4 (anaëroob)	97	91.7	91	82
AN0-5 (anaëroob)	180	87.7	79	78
AN0-6 (anaëroob)	273	89.4	84	86



BIJLAGE 3: Fragment van redoxovergangen in een sedimentkolom



Schaal ca. 1:1



## **Notities**

---