

**Anaërobe poriewater  
metingen in  
geconcentreerde berging  
van Maas-weerdgrond**



# **Anaërobe poriewater metingen in geconcentreerde berging van Maas-weerdgrond**

**Proefproject 2**

RIZA werkdokument 2003.049X  
AKWA projectdocument 03.002

Jos Vink



Ministerie van Verkeer en Waterstaat

Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat

Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZA

Afdeling Chemie en Ecotoxicologie, Postbus 17 8200 AA Lelystad



## INHOUD

	pag.
1. Inleiding	3
2. Materialen en methoden	7
2.1 Kolommen uit de geconcentreerde berging	7
2.2 Reductie experiment	8
3. Resultaten en discussie	11
3.1 Geconcentreerde berging	11
3.1.1. Zintuiglijke waarneming	11
3.1.2. Analyseresultaten	11
3.2. Reductie experiment	13
3.2.1. Analyseresultaten	13
3.2.2. Reductiesnelheid ongestoorde kolom	15
3.2.3 Vergelijking geborgen sediment met aërobe referentie	16
4. Conclusies	19
Literatuur	19
Bijlage1	



# 1. Inleiding

In het kader van de hoogwaterbestrijding wordt door De Maaswerken het project "Zandmaas/Maasroute" voorbereid en uitgevoerd. Dit project heeft tot doel het beperken van de wateroverlast als gevolg van hoge rivierafvoeren en het verbeteren van de scheepvaartroute over de Maas. Een van de nevendoelstellingen is het bijdragen aan natuurontwikkeling in het Maasdal.

Vooruitlopend op grootschalige uitvoering van dit project is tussen voorjaar 1999 en najaar 2001 proefproject 2 (PP2) uitgevoerd. Dit proefproject betreft een riviervverbreding in de omgeving van Swalmen, waarbij de Maas over een afstand van ongeveer 4,5 kilometer met circa 30 meter is verbreed.

Een van de doelstellingen van het proefproject (PP2) is het opdoen van ervaring met Actief Bodembeheer. In dit kader is verontreinigde grond binnen het projectgebied teruggeplaatst. De sterkst verontreinigde grond gestort in de "geconcentreerde berging" die is gesitueerd tussen rivierkilometers 87,3 – 88,0. Deze berging is aangelegd (ontgraven) als onderdeel van Proefproject 2 en de grond die bij de aanleg vrijkwam is grotendeels vermarkt. Vervolgens heeft opvulling met niet-vermarktbaar materiaal plaatsgevonden. Dit niet vermarktbaar (verontreinigde) materiaal is aangeduid als deelpartij 1, 2 en 3, waarbij deelpartij 1 de sterkst verontreinigde deelpartij is. Op de geconcentreerde berging is een deklaag van relatief schoon materiaal aangebracht.

Om de rivierkundige effecten van de riviervverbreding en de milieu-effecten van het grondverzet vast te leggen is een monitoring uitgevoerd, bestaande uit:

- 1) *Uitvoeringsmonitoring*. Tijdens de uitvoering van het project zijn diverse metingen uitgevoerd om na te gaan of de werkzaamheden volgens plan en afgegeven vergunningen worden uitgevoerd. De resultaten hiervan zijn in het rapport "monitoring Uitvoering Proefproject 2 Zandmaas" beschreven;
- 2) *Effectmonitoring (rivierkundig en milieu)*. Hierbij zijn voorafgaand aan de uitvoering ( $T_0$ ) metingen uitgevoerd, welke zijn herhaald na afronding van het project ( $T_1$ ). De resultaten van de  $T_0$  en  $T_1$  metingen zijn vastgelegd in diverse meetrapportages.

Belangrijk onderdeel van de effect-monitoring is het vaststellen of door uitvoering van het proefproject het risico op verspreiding van stoffen naar het grondwater is gereduceerd.

Aandachtspunten hierbij zijn:

- Verandering van de mobiliteit van verontreinigende stoffen door het terugplaatsen onder de waterspiegel;
- De relatie tussen de mobiliteit van stoffen en de chemische samenstelling van het teruggeplaatste materiaal;

In het kader van de effect-monitoring zijn peilbuizen geplaatst in de berging, en bovenstrooms van de berging. Resultaten van de grondwateranalyses zijn gerapporteerd in het rapport Monitoring Proefproject 2 Zandmaas (RWS-DLB, 2002).

Aan het Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA) is gevraagd een bijdrage te leveren aan deze monitoring. Bij het RIZA zijn faciliteiten aanwezig om poriewateronderzoek uit te voeren aan anaërobe sedimenten. Bij dit onderzoek zijn de volgende overwegingen meegenomen:

- Uit eerder RIZA-onderzoek met materiaal uit projectgebied PP2 is gebleken dat na berging van aërobe grond onder water er mobilisatie optreedt (Vink, 2000). Dit is zowel via modelberekeningen als experimenteel aangetoond. Het is de verwachting dat deze mobiliteit na berging van tijdelijke aard is (ca. 1 tot 2 jaar). Op langere termijn kan alsnog vastlegging plaatsvinden, maar de mate waarin en snelheid waarmee wordt door de sediment-karakteristieken opgelegd.

- 
- Metingen in anaëroob en reducerend sediment moeten zuurstofloos worden uitgevoerd. Concentraties in het poriewater kunnen derhalve niet via peilbuizen worden verkregen.
  - Het Proefproject2 geeft een unieke mogelijkheid om rekenmodellen te toetsen en te valideren aan praktijksituaties. Bij toekomstige ABM/ABR projecten zal dit een mogelijke besparing op de reguliere monitoring kunnen opleveren. Daarnaast kan een beter onderbouwde voorspelling van verspreiding van stoffen en daarmee beter ontwerp van bergingslocaties worden verkregen.

In dit rapport wordt verslag gedaan van de metingen die door RIZA zijn uitgevoerd aan de onder water geborgen grond. Daarnaast wordt de opzet van een reductie-experiment behandeld, waarbij een referentie-grond dienst doet als vergelijking. Aangezien het bij het reductie-experiment om een langlopende opzet handelt zijn enkele resultaten nog zeer voorlopig.

De doelen worden als volgt geformuleerd:

- *Het isoleren van poriewater van diepe sedimentmonsters zonder toetreding van zuurstof;*
- *Verrichten van metingen aan dit poriewater en vaste fase;*
- *Karakteriseren van de heersende redoxstatus;*
- *Een experimenteel ontwerp vervaardigen en het uitvoeren van een langdurig reductie-experiment waarmee geconcentreerde berging van sediment kan worden gesimuleerd.*



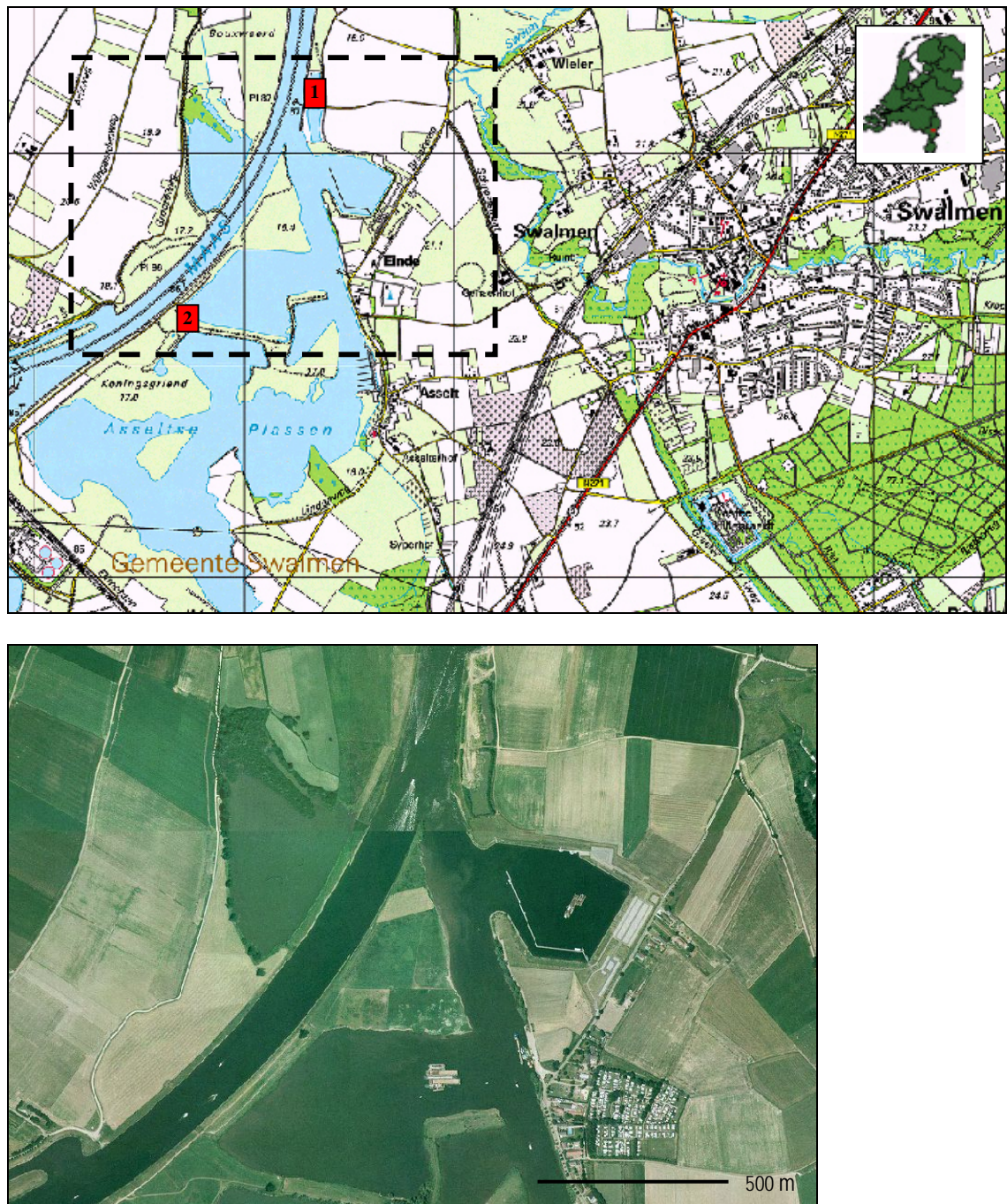


Fig. 1. Situering van de monsterlocaties.

Boven: 1=Geconcentreerde berging; 2=ongestoorde kolom reductie-experiment.

Onder: Luchtfoto (detail) van kader.



## 2. Materialen en methoden

### 2.1. Kolommen uit de geconcentreerde berging

In het kader van de T1-monitoring van proefproject 2 is op 31 mei 2002 door Fugro Ingenieursbureau Arnhem een bodemonderzoek uitgevoerd (Tauf, 2002). Hierbij zijn met behulp van een vibro-corer boringen gezet in de geconcentreerde berging van weerdgrond dat tussen het najaar van 2000 en het voorjaar 2001 werd gestort.

De geconcentreerde berging in deze plassen is ingericht met 3 verontreinigde deelpartijen. De afzonderlijke deelpartijen zijn aangeduid als locatie 3, vak 3c, subvakken 3c1, 3c2 en 3c3.

- subvak 3c1 (deelpartij 1): boring 2,3
- subvak 3c2 (deelpartij 2): boring 4,5,6
- subvak 3c3 (deelpartij 3): boring 8

Geselecteerde segmenten van deze kolommen zijn naar het laboratorium van RIZA in Lelystad vervoerd en bij 5°C opgeslagen in een klimaatcel.

Tabel 1. Monsterlocaties (locatie 3, geconcentreerde berging)

Deelpartij	dp 1		dp 2			dp 3	locatie 1 referentie
Boring	2	3	4	5	6	8	ongestoorde kolom
Id.nr	B2-10	B3-10	B4-10	B5-10	B6-13	B8-11	BB-SOFIE
Waterdiepte (m)	4,35	5,20	5,10	5,05	4,80	4,60	-0,50
Bodem t.o.v. NAP (m)	9,77	8,92	8,95	9,05	9,25	9,55	13,20
Monsterdiepte (m)	-4,8	-4,8	-4,8	-4,7	-5,3	-4,8	-0,05 - 0,35
X-coord	198329	198330	198337	198348	198361	198401	197698
Y-coord	361509	361549	361617	361703	361825	362008	360260
Km paal	87/88	87/88	87/88	87/88	87/88	87/88	nvt

Voor de isolatie van het poriewater is gebruik gemaakt van een recent ontwikkelde techniek (Vink, 2000, 2002), die wordt toegepast in de meetcel SOFIE®. Bij deze techniek wordt gebruik gemaakt van zogenaamde meetsondes. Een sonde bestaat uit een hol, buisvormig polymeer (1 mm diameter, 50 mm lengte), bestaande uit polyethylsulfon (PES). PES is semi-permeabel en onderscheidt fracties < 0.1 µm. Door met een pomp een geringe onderdruk aan te brengen op de sonde passeert poriewater het polymeer. Hierdoor vindt instantane en nagenoeg ideale microfiltratie plaats. Het permeabele gedeelte is op een inert, niet-permeabel gedeelte bevestigd, zodat uitsluitend dat poriewater dat zich op 20 mm afstand van de wand van de monsterbuis bevindt wordt bemonsterd. Via een glasvezel dat in het polymeer is bevestigd wordt poriewater uit de sonde geleid. Deze wijze van poriewater-bemonstering heeft grote voordelen ten opzichte van conventionele methoden zoals centrifugeren of uitpersen. Het verkregen poriewater is bij de heersende redox-toestand geïsoleerd, is contaminant-vrij en is bovendien steriel, aangezien bacteriën niet in staat zijn het polymeer te passeren.

Voor aanvang van de bemonstering zijn alle materialen die met het poriewater in contact komen, zoals sondes en slangen, in een zuurbad gereinigd. Daarna zijn ze gedurende twee dagen in een stikstof incubator geplaatst om zuurstof te verwijderen.

Bemonstering van poriewater heeft plaatsgevonden met behulp van genoemde sondes. In de kolom is een gaatje geboord van 1 mm diameter. Hierdoor werd een sonde naar binnen gebracht. Deze methode is eerder succesvol toegepast bij diepe sedimentkolommen uit het baggerdepot De Slufter (Vink en Miermans, 2002).

In het poriewater is de redoxpotentiaal bepaald met behulp van een platina electrode. Analyse van  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  en  $\text{Cl}^-$  vond plaats met behulp van een geavanceerd ion detectiesysteem (ionchromatograaf) dat in staat is om in zeer geringe volumes waterig monster een lage detectielimiet te bereiken. De ionchromatograaf is uitgerust met een High Capacity analytische kolom AS9-HC van Dionex. De detectie vindt plaats met behulp van een geleidbaarheidsdetector, voorafgegaan door chemische suppressie. Alle anionen worden op deze manier gelijktijdig, dus onder dezelfde condities, gemeten. De (porie)watermonsters worden direct na isolatie uit de meetcel via deze methoden geanalyseerd. Voor de bepaling van nitraat kunnen geen verdunningsstappen worden toegepast, tenzij dit met ontgast mQ-water onder zuurstofloze condities gebeurt. Omzetting van ammonium naar  $\text{NO}_3^-$  kan namelijk ook in steriele monsters optreden.

Ammonium is apart gemeten in een autoanalyser. Zware metalen zijn bepaald met behulp van Inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS; Miermans (1997)).

Hoewel met bovengenoemde monster- en analysetechnieken meestal volstaan kan worden met zeer kleine hoeveelheden poriewater (1 tot 3 ml) is het niet altijd mogelijk gebleken om alle karakteristieken te bepalen. Dit komt omdat vaak erg weinig poriewater kan worden onttrokken aan de relatief smalle aangeleverde kolommen (weinig massa). Bovendien retenderen grove zanden/grinden erg weinig poriewater, waardoor weinig vocht kan worden bemonsterd. Zware kleien daarentegen retenderen veel vocht, maar houden dit bij zeer hoge hoge pF-waarden vast in de matrix.

Omdat dit probleem was voorzien is vooraf een analyse-matrix opgesteld. Deze matrix dient om zoveel mogelijk gegevens te verkrijgen die verspreid zijn over de verschillende kolommen en deelpartijen. Bij deze matrix is in dit geval altijd voorrang gegeven aan de analyse van zware metalen en arseen.

Na isolatie van het poriewater werden de buizen opengezaagd. Uit de kern van de buis zijn vaste-fase monsters genomen uit de zelfde laag als waar de poriewater-sonde zich bevond.

De monsters zijn geanalyseerd op voor de hand liggende karakteristieken (Tabel 2).

## 2.2. Reductie experiment

Voor het uitvoeren van het reductie experiment is er voor gekozen om een ongestoorde bodemkolom te nemen. Deze kolom is op 1 oktober 2002 genomen aan de rand van de dijk tussen de Maas en het overstromingsgebied van de Asseltse Plassen (Zuid Oost zijde). Dit grasland is een zware kleibodem met een grondwaterstand op ongeveer 0,5 m diepte. Voor monsternamen is de grasmat tot op -5 cm beneden maaiveld verwijderd. Een kolom is gestoken tot -35 cm beneden mv. De kolom werd ongestoord bemonsterd met een steekbuis die onderdeel uitmaakt van de meetcel SOFIE®. De methode is uitvoerig beschreven door Vink (2000; 2002).

De kolom, die na monsternamen onderdeel uitmaakt van de meetcel, is naar het laboratorium gebracht en daar in een klimaatkamer van 14,5°C gebracht. Hier werden vier meetsondes geïnstalleerd in de kolom. Elke meting die aan het poriewater van deze kolom is verricht is door minimaal twee sondes opgenomen.

Figuur 2 laat de meetopstelling zien van het reductie-experiment. Ook is een detail van de overgang van de ongestoorde bodem naar het er bovenstaande inundatiewater weergegeven.

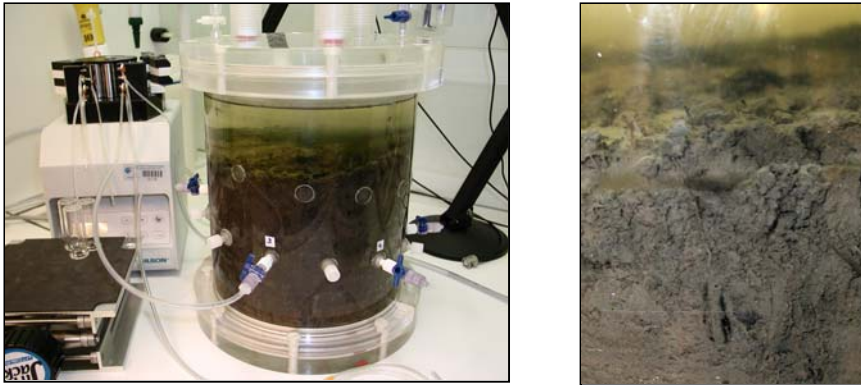


Fig. 2. Meetopstelling reductie-experiment en detail overgang grond/inundatiewater.

Er is een acclimatiseertijd van 3 weken toegepast. Op 21 oktober 2002 is de kolom geïnundeerd met oppervlaktewater uit de Maas. Dit werd op de volgende manier uitgevoerd: Een voorraadvat van 8 liter, gevuld met Maaswater, werd met een hevelconstructie uitgerust. Het uiteinde van de hevel werd aangesloten op de laagste connector van de meetcel. Met 15 cm waterdruk werd de kolom vervolgens van onderaf geïnundeerd totdat een waterschijf van 10 cm werd bereikt. Dit duurde 9 uur. Door deze methode wordt de inclusie van lucht vermeden. De klimaatkamer werd donker gehouden om de vorming van algen te voorkomen.

De kolom wordt gedurende minimaal 18 maanden gemonitord. Poriewater wordt via vier meetsondes periodiek bemonsterd en gekarakteriseerd op de parameters die in tabellen 7 en 8 zijn vermeld. Met dezelfde frequentie wordt het inundatiewater gemonitord om een indruk te krijgen van de mate en snelheid van transport.





### 3. Resultaten en discussie

#### 3.1. Geconcentreerde berging

##### 3.1.1. Zintuiglijke waarnemingen van de kolommen

Zoals verwacht was de matrix samenstelling van de bemonsterde deelpartijen zeer divers. Zowel zeer lutumrijk als zeer lutumarm sediment werd aangetroffen in de kolommen. Tabel 1 geeft een overzicht van de morfologische samenstelling per kolom. In tabel 2 zijn de vaste fase karakteristieken weergegeven.

*Tabel 1. Beschrijving.*

Kolom	Beschrijving
B2-10	Grof zand met klei-inclusies; donkergrijs; zeer verstoord
B3-10	Zware donkere klei; zeer verstoord
B4-10	Zware donkere klei, steentjes; bruigrijs; zeer verstoord
B5-10	Zware klei met zand en grind; bruigrijs
B6-13	Bruine zandige klei
B8-11	Geel zand en grof grind, klei-inclusies; verstoord.

##### 3.1.2. Analyseresultaten

*Tabel 2. Vaste fase karakteristieken norm-overschrijdingen (na bodemtypecorrectie).*

Totaalgehalten		dp1		dp2			dp3	Streef waarde	Interventie waarde
		B2-10	B3-10	B4-10	B5-10	B6-13	B8-11		
d.s. vriesdroog	%	80	69	81	80	80	86		
<63 um	%	9,5	64,2	43,6	43,4	45,2	23,7		
<50 um	%	9,4	63,1	42,8	42,7	44,3	23,4		
<16 um	%	6,9	43,5	27,8	28,9	29,2	16,0		
<10 um	%	6,1	36,8	22,9	24,3	24,5	13,9		
<2 um	%	3,4	20,6	12,7	14,1	13,7	9,5		
Org. C	%	0,15	10,2	2,5	3,6	4,9	0,23		
Anorg. C	%	0,05	1,3	0,4	1,0	0,5	0,02		
Mg	g/kg	1,19	4,42	3,68	3,87	3,85	1,45		
Mn	mg/kg	264	894	638	667	672	380		
Fe	g/kg	15,9	44,6	28,3	29,2	30,8	19,3		
Al	g/kg	7,5	31	19	19	20	8,6		
Ca	g/kg	4,9	25,2	13	15,7	16,5	0,9		
Cr	mg/kg	17,2	76,8	38	40,6	42,6	18	100	380
Ni	mg/kg	13,5	41,6	26,9	26,9	28	15,4	35	210
Cu	mg/kg	27,8	162,7	40,4	55,1	61,4	9,8	36	190
Zn	mg/kg	414	2039	488	696	796	114	140	720
Cd	mg/kg	2,39	13,79	4,06	5,55	6,71	0,8	0,8	12
Pb	mg/kg	113,4	656,4	139	207,1	230	36,3	85	530
Hg	mg/kg	0,28	2,1	0,42	0,59	0,7	0,04	0,3	10
Co	mg/kg	6	19	11,4	11,8	12,4	6,9		
As	mg/kg	8	34	13	14	16	8	29	55

Variaties in samenstelling tussen kolommen 2 en 3, die deel uitmaken van deelpartij 1, zijn zeer groot. De variaties van kolommen 4, 5 en 6 (deelpartij 2) zijn klein, en is in alle opzichten, dat wil zeggen in fysische en chemische samenstelling, zeer homogeen. De kolommen lijken derhalve representatief voor de geborgen partij. Kolom 8 (deelpartij 3) is op basis van de matrix duidelijk onderscheidend van de andere kolommen c.q. deelpartijen.

De hoogste concentraties zware metalen worden aangetroffen in deelpartij 1 (in het bijzonder kolom 3). De laagste concentraties worden aangetroffen in deelpartij 3 (kolom 8). Voor de toetsing aan normen zijn de analysecijfers gecorrigeerd via de bodemtype-correctie (voor lutum en organisch stof met metaal-specifieke correctiefactoren). Zie hiervoor bijlage 1.

De samenstelling van het poriewater is weergegeven in tabellen 3 en 4. Zoals eerder vermeld zijn analyses verricht op basis van een analysematrix. Hierbij werd gestreefd naar een brede karakterisering van alle kolommen en de respectievelijke deelpartijen, met inachtnaam van een beperkte beschikbaarheid van poriewater volumina. De analyse van zware metalen voor elke deelpartij had de hoogste prioriteit.

Uit tabel 3 blijkt dat in de kolommen reductieve omstandigheden heersen. De mate van reductie is echter nog niet zover voortgeschreden dat alle sulfaat is omgezet in sulfiden. Dit is tevens af te leiden uit het feit dat metalen (nog) niet zijn geïmmobiliseerd (opgeloste concentraties zijn niet 0; tabel 4). Met andere woorden: de situatie is niet in evenwicht. De verdelingscoëfficiënten over vaste en opgeloste fase, die zijn weergegeven in tabel 5, zijn dan ook naar alle waarschijnlijkheid voorlopige waarden.

Tabel 3. Poriewater karakteristieken kolommen.

karakteristiek		dp 1		dp 2		dp 3
		B2-10	B3-10	B4-10	B5-10	B6-13
Nitriet	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	0,23				0,02
Nitraat	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	55				85
Fosfaat	(H)PO <sub>4</sub> (mg/l)	<0.1				<0.1
Ammonium	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)		9,33			
Sulfaat	(H)SO <sub>4</sub> (mg/l)	0,4				2,4
Redox potentiaal	Eh (mv)	-260	-202	-179	-219	-160
Opg. org.C	DOC (mg/l)		65	38		<5

Tabel 4. Poriewater karakteristieken en norm-overschrijding.

Elem. µg/l	dp 1		dp 2		dp 3	Streefw grondwater Interventie		
	B2-10	B3-10	B4-10	B5-10	B8-11	diep	ondiep	waarde
Mg	7059,4	28564,4	31351,3	42083,7	9318,8			
Al	1774,2	2413,6	3982,3	1800,3	1204,9			
Ca	93895	333073	326689	401763	133075			
Mn	1094,40	21653	13255	14398	9027			
Fe	1129,6	26650,4	1276,1	7855,8	594,7			
Cr	2,39	6,08	4,78	3,63	4,92	2,5	1,00	30,00
Ni	1,67	49,03	16,58	14,95	24,26	2,1	15,00	75,00
Cu	4,84	26,31	11,34	5,30	61,75	1,3	15,00	75,00
Zn	19,21	265,57	50,77	33,79	1077,24	24	65,00	800,00
As	49,18	99,73	49,91	63,56	15,70	7,2	10,00	60,00
Cd	0,04	0,98	0,18	0,17	1,22	0,06	0,40	6,00
Pb	3,13	23,19	5,39	3,67	32,33	1,7	15,00	75,00



Tabel 5. In-situ distributie-coëfficiënten. Kd in l/kg.

Element	B3-10	B4-10	B5-10	B8-11
As	341	260	220	510
Cd	14018	23026	31831	658
Cr	12633	7952	11182	3657
Cu	6183	3562	10392	159
Ni	848	1623	1799	635
Pb	28302	25769	56464	1123
Zn	7678	9611	20599	106

De poriewaterconcentraties in de kolom 3 (deelpartij 1) zijn significant hoger dan de poriewaterconcentraties in de "oorspronkelijke" grond (weergegeven in tabel 8). Deze partij heeft als gezegd dezelfde herkomst als de locatie waar de ongestoorde kolom is genomen, en is in 2001 onder water geborgen. Door het onder water zetten van deze grond lijken de meeste metaalconcentraties te zijn toegenomen. Dit fenomeen werd al eerder waargenomen en verklaard (Vink, 2001). Hier wordt later op teruggekomen.

### 3.2. Reductie experiment

#### 3.2.1. Analyseresultaten

Vaste fase karakteristieken zijn weergegeven in tabel 6. De bodem heeft sterk verhoogde gehalten aan zware metalen. Zowel de fysische als de chemische karakteristieken komen goed overeen met kolom 3 van deelpartij 1.

Tabel 6. Vaste fase karakteristieken kolom en norm-overschreiding (na bodemtypecorrectie).

		Kolom BB-SOFIE	Streef waarde	Interventie waarde
d.s. vriesdroog	%	71		
<63 µm	%	65,5		
<50 µm	%	65		
<16 µm	%	51,1		
<10 µm	%	43,9		
<2 µm	%	22,2		
Org. C	%	6,89		
Anorg. C	%	0,9		
Mg	g/kg	7,3		
Mn	mg/kg	1030		
Fe	g/kg	42		
Al	g/kg	34		
Ca	g/kg	38,6		
Cr	mg/kg	97,6	100	380
Ni	mg/kg	45,5	35	210
Cu	mg/kg	99,2	36	190
Zn	mg/kg	1396	140	720
Cd	mg/kg	15,19	0,8	12
Pb	mg/kg	285,6	85	530
Hg	mg/kg	1,7	0,3	10
Co	mg/kg	16,9		
As	mg/kg	22	29	55

In tabel 7 en 8 zijn de initiële poriewaterkarakteristieken weergegeven van de ongestoorde kolom tijdens aërobe omstandigheden, dus voordat inundatie werd toegepast.

*Tabel 7. Poriewater karakteristieken ongestoorde kolom.*

Parameter	specificatie	waarde
Nitriet	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	0
Nitraat	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	4,33
Fosfaat	(H)PO <sub>4</sub> (mg/l)	0,05
Ammonium	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	0,03
Sulfaat	(H)SO <sub>4</sub> (mg/l)	354
Redox potentiaal	Eh (mv)	+112
Zuurstof (inund.water)	O <sub>2</sub> (mg/l)	8,2
Zuurgraad	pH	7,80
Opg. org.C	DOC (mg/l)	21,7

*Tabel 8. Poriewater karakteristieken en norm-overschrijding.*

Elem.	kolom	Streefw grondwater		Interventie
µg/l		diep	ondiep	waarde
Mg	7640			
Al	697,4			
Ca	146000			
Mn	125,7			
Fe	<0,5			
Cr	4,83	2,5	1,00	30,00
Ni	6,34	2,1	15,00	75,00
Cu	91,5	1,3	15,00	75,00
Zn	120,8	24	65,00	800,00
As	33,1	7,2	10,00	60,00
Cd	1,64	0,06	0,40	6,00
Pb	1,89	1,7	15,00	75,00

Zoals gezegd geeft de distributie-coëfficiënt inzicht in de verdeling van een element over de vaste en de opgeloste fase van het sediment. Tabel 9 geeft deze waarden voor de niet-geïnundeerde (aërobe) situatie.

*Tabel 9. Aërobe in-situ distributie-coëfficiënten ongestoorde kolom. Kd in l/kg.*

Element	Kd
As	665
Cd	9262
Cr	20207
Cu	1084
Ni	7177
Pb	151111
Zn	11556

### 3.2.2. Reductiesnelheid ongestoorde kolom

Ten tijde van deze rapportage was de ongestoorde kolom ruim drie maanden geïnundeerd. In figuur 3 is weergegeven hoe de concentraties opgelost sulfaat en ijzer (als Fe(II)) zijn voortgeschreden in deze periode.  $\text{SO}_4$  en Fe zijn belangrijke redoxindicatoren die een indruk geven van de snelheid van reductie en de mate van bereikte anaërobie. Ter vergelijking zijn ook de concentratieniveaus aangegeven zoals ze in kolom B3-10 (deelpartij 1) uit de geconcentreerde berging werden gemeten. Dit zijn de stippellijnen, op de tijdas weergegeven op ca. 1 jaar. Voor de duidelijkheid: de tijd tussen het storten van de grond in de geconcentreerde berging en de start van het reductie-experiment bedraagt ongeveer 20 maanden.

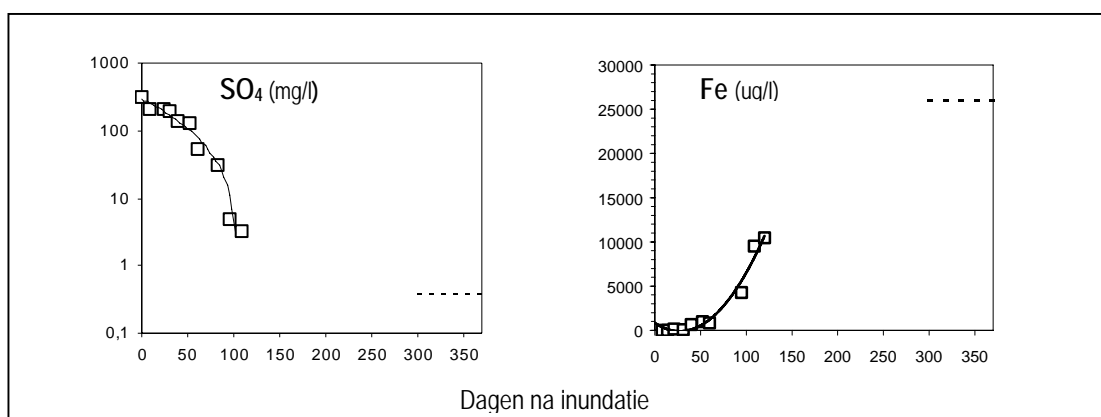


Fig. 3. Concentraties sulfaat en ijzer in het reducerend poriewater tijdens inundatie. De stippellijnen zijn de concentratieniveaus die zijn gemeten in het poriewater van de onder water geborgen grond.

Uit figuur 3 is af te leiden dat na ruim 3 maanden inundatie het oorspronkelijke sulfaat voor ongeveer 85% is gereduceerd. Er worden dus reeds sulfiden gevormd. Volledige anaërobe omstandigheden zijn echter nog niet bereikt. Opgeloste concentraties ijzer stijgen, maar komen nog niet overeen met concentraties die verwacht mogen worden na volledige reductie van de vaste fase. Het heeft er vooralsnog alle schijn van dat de concentraties uiteindelijk vergelijkbaar zullen zijn met de concentratieniveaus die gemeten zijn in de in 2000 geborgen grond. De proefopzet met de meetcel voldoet in ieder geval uitstekend aan de eis om poriewater bij de heersende redoxcondities te isoleren. In combinatie met de relatief lage temperatuur die wordt gehanteerd lijkt deze experimentele simulatie een goede weergave te gaan opleveren voor permanente inundatie/berging. De methode heeft derhalve een belangrijke voorspellende waarde.

Figuur 4 laat enkele voorbeelden zien van veranderende concentraties in het poriewater van de ongestoorde kolom tot circa 3 maanden na inundatie. Weergegeven zijn arseen, lood en cadmium. Concentraties arseen en lood zijn in deze periode toegenomen met een factor 10. Cadmium concentraties zijn gedaald, hetgeen aanvankelijk vooral is toe te schrijven aan een verdunningseffect; concentraties van het inundatiewater waren vele malen lager dan die van het poriewater. Daarnaast is, door waterverzadiging, het sorptie-oppervlak van organisch materiaal sterk toegenomen.

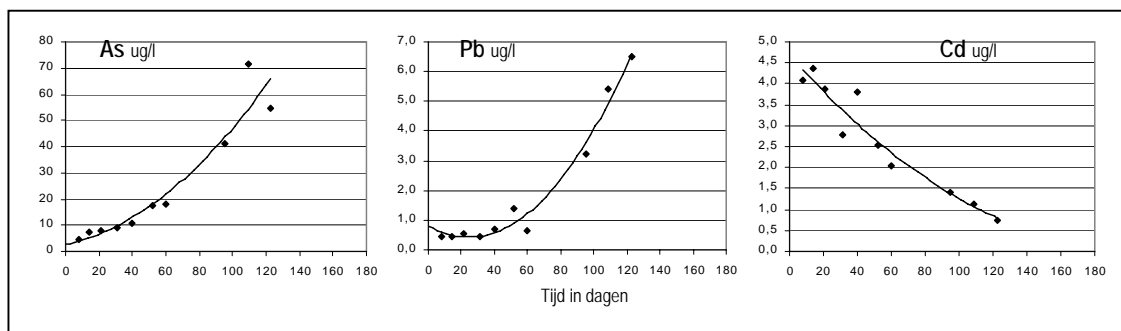


Fig. 4. Concentraties arseen, lood en cadmium in het poriewater van de ongestoorde kolom tot ca. 3 maanden na inundatie.

Concentraties in de geborgen grond (deelpartij 1, kolom 3) bedroegen voor arseen 99,7 µg/l; voor lood 23,2 µg/l; voor cadmium 0,98 µg/l (Tabel 4). Deze concentraties zijn voor As en Pb in het reductie-experiment nog niet bereikt, Cd is wel al op dit niveau.

### 3.2.3 Vergelijking geborgen sediment met aërobe referentie

Zoals gezegd komen de diverse fysisch-chemische karakteristieken van de ongestoorde kolom (referentielocatie) goed overeen met die van de kolom 3, deelpartij 1. In vergelijking met de onder water geborgen grond zijn de distributie-coëfficiënten voor arseen, chroom, nikkel, lood en zink in de aërobe referentie hoger. Dit betekent dat de beschikbaarheid in de geconcentreerde berging hoger is. Voor koper, en in wat mindere mate voor cadmium, is de  $K_d$  lager, dus de beschikbaarheid in de berging is lager. De oorzaken zijn eerder uitvoerig beschreven (Vink, 2001) en worden met name toegeschreven aan selectieve retentie aan opgelost organisch materiaal, dat vervolgens maar zeer traag metalen weer zal afstaan aan eventueel gevormde sulfiden.

In deze situatie is de wat lagere beschikbaarheid van koper in het geborgen sediment waarschijnlijk voornamelijk toe te schrijven aan het wat hogere organisch gehalte van deze partij; koper heeft een hoge sorptie-affiniteit voor organisch materiaal. Voor cadmium zou reeds enige complexatie met sulfiden tot stand gekomen kunnen zijn, maar dit kan met de beschikbare gegevens niet worden aangetoond.

Poriewaterconcentraties in het geborgen sediment zijn voor de meeste metalen dus hoger dan in de aërobe (=oorspronkelijke) situatie. De factor waarmee concentraties zijn toegenomen is samen te vatten als:

Toename factor	Element
<2	Cr
2	Zn
3	As
8	Ni
12	Pb

Nadrukkelijk moet opgemerkt worden dat aan bovenstaande getallen geen algemeen beeld mag worden ontleend. De chemische beschikbaarheid van de beschouwde elementen is sterk afhankelijk van

- 1) de fysische en chemische samenstelling de grond;
- 2) de samenstelling van het inundatie- of grondwater;
- 3) de tijdsduur waarover reductie plaatsvindt.

Dit kan geïllustreerd worden door de grond van deelpartij 3 (kolom B8-11). Deze zandige, grindhoudende grond heeft zeer lage gehalten zware metalen (lager dan de landelijke streefwaarden voor deze elementen). De concentraties in het poriewater zijn echter hoog. Voor alle elementen zijn de concentraties hoger dan de streefwaarde voor grondwater en overschrijden zelfs in een enkel geval de interventiewaarde voor grondwater. Echter, de mate van reductie van deze grond is nog zeer laag.

De hoge beschikbaarheid is vrijwel zeker toe te schrijven aan het langzame verlies aan (vaste) sorptieplaatsen aan ijzeroxi(hydroxi)den en mangaanoxiden, zonder dat deze gecompenseerd kan worden door de vorming van sulfide-complexen; daarvoor is de reductie nog niet voldoende voortgeschreden. Of dit alsnog op termijn zal optreden hangt van een aantal factoren af:

- Ten eerste mag de gestorte partij niet in contact staan met een nitraat-houdend watervoerend pakket. Of dit het geval is is niet helemaal duidelijk omdat eenduidige gegevens hierover ontbreken. Waarschijnlijk vind er geen doorstroming en advectief transport plaats, omdat geen verdunnings-effect van het poriewater optreedt.
- Ten tweede moet de grond voldoende reactief organisch materiaal bevatten om voortschrijdende reductie op gang te brengen en te houden. Het is maar zeer de vraag of dit het geval is. Het aanwezige organisch materiaal is minder dan 0,5% (0,23% org. koolstof). De matrix van de grond in aanmerking genomen (zeer zandig) ligt het in de verwachting dat het hier waarschijnlijk weinig amorf en weinig reactief materiaal, zoals wortelresten e.d. betreft.
- Ten derde moet er voldoende sulfaat aanwezig zijn om alle aanwezige metalen uiteindelijk als sulfide-complex te laten neerslaan en te immobiliseren.

Voor de andere geborgen deelpartijen 1 en 2 zijn er geen aanwijzingen dat de hierboven beschreven criteria, al dan niet op termijn, niet gehaald zouden worden.



## 4. Conclusies

Met de gehanteerde methoden kon poriewater met behoud van de heersende redox-condities worden geïsoleerd en gekarakteriseerd.

Concentraties in het poriewater van de in de geconcentreerde berging geplaatste weerdgrond zijn verhoogd en in veruit de meeste gevallen norm-overschrijdend. Dit geldt voor alle bemonsterde deelpartijen. Er heeft zich in de berging (nog) geen chemisch evenwicht ingesteld, en immobilisatie van metalen is (nog) niet opgetreden.

Poriewater concentraties van deelpartij 1 en 2 zullen naar verwachting op middellange termijn gaan dalen als gevolg van voortschrijdende reductie en daarmee gepaard gaande immobilisatie, met mogelijke uitzondering van arseen en chroom. Voor deelpartij 3 zal een eventuele daling echter gering zijn, omdat de fysisch-chemische samenstelling een voortschrijdende reductie en de instandhouding ervan waarschijnlijk zal belemmeren.

De experimentele opzet ten behoeve van het reductie-experiment lijkt een goede weergave op te leveren voor de simulatie van berging van grond onder water.

## Literatuur

- Derksen, J.G.M., De Poorter, L.R.M., Karssemeijer, P., 1998. TO-bepaling monitoring baggerbestek 2; bodemchemie, ecotoxicologie en ecologie. Aquasense rapport 98.1112, Amsterdam.
- RWS-Directie Limburg, 2002. Monitoring Proefproject 2 Zandmaas. Achtergronddocument, DLB 2002/23574, februari 2003
- Miermans, C.J.H., 1998. Validatierapport ICP-MS. De bepaling van As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb en Zn in oppervlaktewater met behulp van ICP-MS. RIZA rapport 97.197X, Lelystad.
- Tauw Ingenieursbureau (2002). Definitieve rapportage Zandmaas; monitoring T1, Baggerbestek II.
- Vink, J.P.M., 2000. SOFIE: An integrated test-system for the determination of chemical-toxicological transfer functions for heavy metals in sediments. *Environmental Science & Pollution Research* 1, 49.
- Vink, J.P.M., 2001. Zware metalen in Maas uiterwaarden. Effecten van stort en reductie van sediment op de interne macrochemie en metaalspeciatie in poriewater. Fase 2: reductie experiment. RIZA rapport 2000.092X / AKWA document 01.001, Lelystad.
- Vink, J.P.M. en C.J.H. Miermans, 2002. Anaërobe metingen in poriewater van diepe sedimentmonsters uit het baggerdepot De Slufter. AKWA document 01.004; RIZA werkdocument 2001.173X, Lelystad.
- Vink, J.P.M., 2002. Measurement of heavy metal speciation over redox gradients in natural water-sediment interfaces and implications for uptake by benthic organisms. *Environmental Science & Technology* 23, 5130-5138.





## BIJLAGE 1

Bodemtypecorrectie voor ZM voor lutum en organische stof.

Nr.	Lutum	Org.St.	OC	Cd	Cd	Hg	Hg	Cu	Cu	Ni	Ni	Pb	Pb	Zn	Zn	Cr	Cr	As	As
				Meting	Correctie	Meting	Correctie	Meting	Correctie	Meting	Correctie	Meting	Correctie	Meting	Correctie	Meting	Correctie	Meting	Correctie
B2-10	3,4	0,3	0,15	2,39	4,37	0,28	0,40	27,8	58,1	13,5	35,3	113,4	179,5	414	956	17,2	30,3	8	14
B3-10	20,6	19,4	10,20	13,80	11,39	2,10	2,09	162,7	150,2	41,6	47,6	656,4	620,1	2039	2026	76,8	84,2	34	32
B4-10	12,7	4,8	2,50	4,06	5,41	0,42	0,50	40,4	57,1	26,9	41,5	139,0	175,2	488	717	38,0	50,4	13	17
B5-10	14,1	6,8	3,60	5,55	6,78	0,59	0,69	55,1	72,0	26,9	39,1	207,1	248,1	696	950	40,6	51,9	14	17
B6-13	13,7	9,3	4,90	6,71	7,62	0,70	0,81	61,4	76,7	28,0	41,4	230,0	267,8	796	1061	42,6	55,0	16	19
B8-11	9,5	0,4	0,23	0,80	1,32	0,04	0,05	9,8	16,8	15,4	27,6	36,3	51,5	114	202	18,0	26,1	8	12
BB-SOFIE	22,2	13,1	6,90	15,19	14,35	1,70	1,72	99,2	98,7	45,5	49,5	285,6	284,6	1396	1434	97,6	103,4	22	22