

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
BILTHOVEN

Rapport nr. 711501 001

**Freundlich-adsorptievergelijkingen voor cadmium,
koper en zink in de bodem op basis van
literatuurgegevens**

E.J. Elzinga, B. van den Berg, J.J.M. van Grinsven,
F.A. Swartjes

april 1997

Dit rapport werd opgesteld door het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Laboratorium voor Bodem- en Grondwateronderzoek^{*1}. Het onderzoek werd uitgevoerd in opdracht van het Ministerie van VROM, Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Bodem^{*2}, in het kader van de projecten "Prognose bodemkwaliteit" (projectnr. 711501) en "Onderbouwing normstelling en risicoschatting bodem" (projectnummer 711701).

^{*1} Postbus 1; 3720 BA Bilthoven; tel: 070-2749111; fax: 070-2742971

^{*2} IPC 625; Postbus 30945; 2500 GX Den Haag; tel: 070-3394311; fax: 070-3391290

VERZENDLIJST

- 1 Directoraat-Generaal Milieubeheer, directie Bodem, mr. A.B. Holtkamp
- 2 Plv Directeur-Generaal Milieubeheer dr.ir. B.J.C. Zoeteman
- 3 ir. J. Robberse DGM-Bodem
- 4 drs. C.A.J. Denneman DGM-Bodem
- 5 dr.ir. E.A. Boekhold DGM-Bodem
- 6 dr.ir. W. de Vries (DLO-SC, Wageningen)
- 7 ir. G.J. Reinds (DLO-SC, Wageningen)
- 8 ir. J. Kros DLO-SC (DLO-SC, Wageningen)
- 9 ir. J. Bril (DLO-AB, Haren)
- 10 prof.dr. W. van Riemsdijk (LUW-BoPla, Wageningen)
- 11 dr.ir. S.E.A.T.M. van der Zee (LUW-BoPla, Wageningen)
- 12 prof.dr. J. Verstraten (UVA-FGB, Amsterdam)
- 13 dr. T. Heimovaara (UVA-FGB, Amsterdam)
- 14 dr.ir. G.P.G. Loch (RUU, Utrecht)
- 15 drs. J. Bakker (TNO, Den Helder)
- 16 ir. J.G.C. Smits (WL, Delft)
- 17 ir. G. Kwakkel
- 18 directie RIVM
- 19 ir. F. Langeweg
- 20 ir. R. van den Berg (RIVM-LBG)
- 21 dr. H. Eijsackers (RIVM-ECO)
- 22 ir. A.H.M. Bresser (RIVM-LWD)
- 23 dr. W.J.G.M. Peijnenburg (RIVM-ECO)
- 24 dr. R.P.T. Janssen (RIVM-ECO)
- 25 drs. A. van der Giessen (RIVM-LBG)
- 26 ir. W. van Duijvenbooden (RIVM-LBG)
- 27 dr. D. van de Meent (RIVM-ECO)
- 28 drs. T. Traas (RIVM-ECO)
- 29 dr. O. Klepper (RIVM-ECO)
- 30 drs. J. Knoop (RIVM-LWD)
- 31 dr. J.E.M. Beurskens (RIVM-LWD)
- 32 dr.ir. J.J.B. Bronswijk (RIVM-LBG)
- 33 drs. J. Willems (RIVM-LBG)
- 34 drs. G.R.B. ter Meulen (RIVM-LBG)
- 35 ir. J.P.A. Lijzen (RIVM-LBG)
- 36 drs. A. Tiktak (RIVM-LBG)
- 37 ing. H.A. Vissenberg (RIVM-LBG)
- 38 ing. G.B. Makaske (RIVM-LBG)
- 39 ir. A.M.A. van der Linden (RIVM-LBG)

-
- 40 dr.ir. M. van der Hoop (RIVM-LAC)
41 dr. G.H. Crommentuijn (RIVM-CSR)
42 dr. J. de Bruijn (RIVM-CSR)
43 dr.ir. C.W. Versluijs (RIVM-LBG)
44 ir. E. Soczo (RIVM-LBG)
45 ing. R. Koops (RIVM-LBG)
46 ir. T.G. Vemeire (RIVM-CSR)
47 ir. K. Kovar (RIVM-LBG)
48-51 auteurs
52 SBD/ Voorlichting & Public Relations
53 bureau rapportenregistratie
54 bibliotheek RIVM
55 Depot van Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie
56-110 Bureau Rapportenbeheer

WOORD VOORAF

Hierbij willen wij de externe begeleidingscommissie, bestaande uit Jan Bril, Willem van Riemsdijk, Wim de Vries, Sandra Boekhold, Jack de Bruijn en Timo Heimovaara bedanken voor hun constructieve inbreng tijdens de onderzoeksbesprekingen op 11 april 1995 en/of op 16 januari 1996. Tevens zijn we collega Peter Melis erkentelijk voor zijn ondersteuning bij de literatuurrecherche.

INHOUDSOPGAVE

WOORD VOORAF	4
ABSTRACT	7
SAMENVATTING	8
SUMMARY	10
1. INLEIDING	12
1.1 Metaalgehalten in bodem	12
1.2 Partitie	13
1.3 Huidige methodes voor beschrijving partitie	15
1.3.1 Partitiecoëfficiënt	15
1.3.2 Correctie van de partitiecoëfficiënt	16
1.4 Doelstelling	16
1.5 Leeswijzer	17
2. MATERIAAL EN METHODEN	18
2.1 Sorptie-experimenten in de literatuur	18
2.2. Databases	19
2.2.1 Cardbox Database	19
2.2.2. Lotus Database	26
2.3 Metaalfracties in de vaste en vloeibare fase en hun rol bij metaalsorptie	27
2.4. Datasetbewerkingen	29
2.4.1. Activiteitenberekening	30
2.4.2. Berekening van de vrije metaal-activiteit	31
2.4.2.1 Correctie voor anorganische complexatie	31
2.4.2.2. Correctie voor organische complexatie	36
2.4.2.3. Berekening van de activiteit van vrij Cd, Cu en Zn in oplossing	40
2.4.3. pH in de batchoplossing in schudproeven met kalkhoudende bodems	40
2.4.4. Precipitatie	41
2.5. Statistische analyse	42
2.6. Toegepaste procedure	44

3.	RESULTATEN EN DISCUSSIE	49
3.1	Cadmium	49
3.2	Koper	55
3.3.	Zink	65
3.4	Discussie Regressiecoëfficiënten	71
3.5	Betrouwbaarheid van de Freundlich-vergelijkingen	74
3.6	Toepassing van de regressiemodellen op veldwaarnemingen	80
4.	CONCLUSIES	87
4.1	Conclusies	87
4.2	Aanbevelingen	88
6.	LITERATUUR	90
	BIJLAGEN	101
	Bijlage I: Histogrammen voor de verschillende cadmiumdatasets	103
	Bijlage II: Histogrammen voor de verschillende koperdatasets	109
	Bijlage III: Histogrammen voor de verschillende zinkdatasets	123

¹ Naar een groot deel van de in de literatuurlijst opgenomen titels wordt niet verwezen in de hoofdtekst, maar in de Lotus-databases die in dit onderzoek zijn gebruikt.

² Bijlage IV, V en VI zijn als losse bijlagen bij dit rapport verschenen, onder hetzelfde nummer (Elzinga et al. (1996), bijlagen bij rapportnr. 711501 001).

ABSTRACT

Freundlich adsorption isotherms were derived by regression on an extensive literature data set of adsorption of cadmium, copper and zinc onto soil. The Freundlich constants were described as a function of soil characteristics as CEC, pH, organic matter and clay content. The Freundlich isotherms were derived on the basis of the original data of total concentration in solution and on the basis of the activity of the free metal ions in solution estimated by chemical equilibrium modelling. The Freundlich isotherms were applied to field data for 20 Dutch soils. Model estimates of adsorbed metal contents were systematically lower than total metal contents observed in the field. The derived Freundlich equation may provide a supplement to present data sets of partition coefficients used for estimating mobility and bioavailability of heavy metals in soils. It is recommended to stimulate investigation into the harmonisation of concepts and data for partitioning of heavy metals.

SAMENVATTING

Het doel van deze studie was om voor de drie zware metalen cadmium, koper en zink, Freundlich-adsorptievergelijkingen (Freundlich-isothermen) af te leiden, die algemeen toepasbaar zijn voor de afleiding van mobiliteit en biobeschikbaarheid van deze metalen in de bodem. Op basis van in de literatuur beschreven experimenteel bepaalde adsorptie-isothermen werden, middels regressie, Freundlich isothermen afgeleid. De Freundlich constante werd hierbij beschreven als een functie van bodemkarakteristieken zoals CEC, pH, organisch stofgehalte en kleigehalte. In alle gevallen betroffen de gebruikte sorptie-experimenten schudproeven, waarbij een hoeveelheid grond in evenwicht wordt gebracht met een hoeveelheid oplossing die een bepaalde metaalconcentratie bevat. Op de datasets werden de volgende bewerkingen uitgevoerd:

1. omrekenen van de metaalconcentratie in oplossing naar de activiteit van het vrije metaal ion in oplossing, door middel van correctie voor ionsterkte en voor (anorganische en organische) complexatie in oplossing.
2. verwijderen van die datapunten, waarbij het oplosbaarheidsproduct van een precipitaat van het betreffende metaal wordt overschreden.

Bij de regressie zijn verschillende combinaties van bodem- en experiment-karakteristieken als onafhankelijke variabelen beschouwd. Voor de data-sets gebaseerd op geadsorbeerde hoeveelheid versus de *totale* metaalconcentratie in oplossing werden, op basis van de verklaarde variantie en het aantal datapunten dat in de regressie betrokken was, de volgende beste modellen geselecteerd:

Regressievergelijking	R_{adj}^2	n
Cd: $\log(Q) = -3.22 + 0.87\log(c) + 0.63\log CEC + 0.45pH - 0.47\log(Ca)$	0.78	1125
Cu: $\log(Q) = -0.775 + 0.57\log(c) + 0.45\log CEC + 0.23pH - 0.63SV$	0.69	386
Zn: $\log(Q) = -1.07 + 0.70\log(c) + 0.68\log CEC + 0.28pH$	0.80	478

Q	=	gesorbeerd gehalte [mg/kg]
c	=	totale metaalconcentratie in oplossing (mg/l)
CEC	=	kationenuitwisselingscapaciteit (meq/kg)
(Ca)	=	Ca-concentratie in oplossing (mol/l)
SV	=	grond-vloeistof-verhouding ($kg_{bodem}/kg_{oplossing}$)
n	=	aantal gebruikte sorptiepunten

De correcties van de totale concentratie in oplossing voor ionsterkte (activiteit in oplossing) hadden nauwelijks invloed op de verklaarde variantie en een gering effect op de regressie-parameters. De correctie voor complexatie in oplossing (activiteit van het vrije metaal-ion in oplossing) heeft eveneens weinig invloed op de verklaarde variantie, maar heeft een groot effect op de regressie-parameters voor Cu, Zn en in mindere mate voor Cd. Alleen voor Cu werd gecorrigeerd voor organische complexatie.

Om een indruk te krijgen van de betrouwbaarheid van de regressiemodellen is voor elke

waarneming het berekende geadsorbeerde gehalte vergeleken met het gemeten gehalte. Voor koper blijkt de afwijking in de hogere concentratie-ranges maximaal een factor van ongeveer 6.5 te bedragen en voor cadmium en zink een factor 4. In de lage concentratie-range wordt voor alle drie de metalen het berekende geadsorbeerde gehalte onderschat, als gevolg van het niet beschouwen van initieel geadsorbeerd metaal. Tevens zijn de beste modellen toegepast op een velddataset voor een twintigtal licht tot matig verontreinigde Nederlandse bodems. In het algemeen resulteert de berekening van het vaste fase-gehalte in een onderschatting van het gemeten gehalte, hetgeen ten dele te verklaren is doordat in de veldproeven niet het geadsorbeerde gehalte, maar het (hogere) HNO_3 -extraheerbare gehalte gemeten werd. Een aanvullende verklaring is mogelijk een lagere toegankelijkheid van de adsorptieplekken in het veld dan in het lab door een sterkere associatie van de vaste fase in het veld. Voor Cd en Zn neemt de onderschatting van de veldwaarnemingen toe met toenemende metaalconcentratie: voor Cd van geen onderschatting bij $Q = 0.1$ mg/kg tot een factor 10 bij $Q = 100$ mg/kg; voor Zn van geen onderschatting bij $Q = 1.2$ mg/kg tot een factor 6 bij $Q = 1000$ mg/kg. Voor Cu worden de veldwaarnemingen onderschat met gemiddeld een factor 6, binnen de waarnemingsrange van Q is 1 tot 100 mg/kg.

De gevonden Freundlich isothermen hebben een redelijk hoge verklaarde variantie (65-85% voor logaritmische getransformeerde concentraties) en zijn gebaseerd zijn op een groot aantal gemeten data (400-1100) binnen een brede concentratie-range (5-7 orden van grootte). De isothermen bieden een aanvulling op de momenteel beschikbare partitiegegevens voor (modelmatige) schattingen van mobiliteit of biobeschikbaarheid van metalen mits rekening gehouden wordt met de onzekerheid van de isothermen en de veld-labdiscrepantie. Aangezien er verschillen bestaan met andere algemeen toepasbaar geachte sorptie-vergelijkingen en partitiebeschouwingen, wordt aanbevolen via verder onderzoek nadere aandacht te besteden aan harmonisatie van dergelijke vergelijkingen.

SUMMARY

The aim of this study was to derive Freundlich equations (Freundlich isotherms) for the three heavy metals, cadmium, copper and zinc, which are generally applicable to estimate the mobility and bioavailability of these metals in soil. Freundlich isotherms were derived by regression, using experimentally determined adsorption isotherms reported in the literature. The Freundlich constant was described as a function soil characteristics (a.o. CEC, pH, organic matter content, clay content). In all cases the sorption tests were batch experiments in which an amount of soil material was brought into equilibrium with an amount of solution containing a defined concentration of metal. The data sets were processed as follows:

1. conversion of the metal concentration in solution into the activity of free metal ions in solution by correcting for ion strength and (inorganic and organic) complexation in solution;
2. removal of the data points, for which the solubility product of the precipitate of the metal is exceeded.

Regression was performed for different soil and experimental characteristics as independent parameters. The following best models were selected for the data sets based on adsorbed amount versus *total* metal concentration in solution according to stated variance and number of data points used in the regression:

Regression equation	R_{adj}^2	n
Cd: $\log(Q) = -3.22 + 0.87\log(c) + 0.63\log(CEC) + 0.45pH - 0.47\log(Ca)$	0.78	1125
Cu: $\log(Q) = -0.775 + 0.57\log(c) + 0.45\log(CEC) + 0.23pH - 0.63SV$	0.69	386
Zn: $\log(Q) = -1.07 + 0.70\log(c) + 0.68\log(CEC) + 0.28pH$	0.80	478

Q	=	adsorbed metal content[mg/kg]
c	=	total metal concentration in solution (mg/l)
CEC	=	CationExchangeCapacity (meq/kg)
(Ca)	=	Ca concentration in solution (mol/l)
SV	=	soil/solution ratio($kg_{soil}/kg_{solution}$)
n	=	number of data points used

Correcting total concentration in solution for ion strength (activity in solution) hardly influenced the variance and only had a minor effect on the regression parameters. The correction for complexation in solution (activity of the free metal ion in solution) also only slightly influenced the variance, but had a major effect on the regression parameters for Cu and Zn and a minor effect for Cd. Complexation by organic ligands was only considered for Cu.

To get an impression of the accuracy of the regression model equations, the calculated adsorbed metal content was compared with the measured content for each data point. In the case of copper, the maximum deviation in the high concentration range never exceeded

a factor of 6.5, and for cadmium and zinc, a factor of 4. In the low concentration range the calculated adsorbed metal content was underestimated for all three metals because the initially adsorbed metals were ignored. Besides, the best models were applied to field data for 20 Dutch soils in the range of slightly to moderately polluted. In general, the models did underestimate the measured content, which is partly due to the (higher) HNO_3 -extractable content measured in the field. An additional explanation may be sought in the lower accessibility of metal adsorption sites in the field caused by the stronger association of the solid phase in the field than in a batch. For Cd and Zn the underestimation of metal contents observed in the field increased with increasing concentration. For Cd there was no underestimation at $Q = 0.1 \text{ mg/kg}$ and an underestimation by a factor of 10 at $Q = 100 \text{ mg/kg}$. For Zn there was no underestimation $Q = 1.2 \text{ mg/kg}$ and an underestimation by a factor of 6 at $Q = 1000 \text{ mg/kg}$. For Cu field values were underestimated on average by a factor of 6 in the observation range of Q between 1 and 100 mg/kg .

The derived Freundlich isotherms are based on a large number of measured data ($N=400-1100$) within a wide concentration range (5-7 orders of magnitude) and have a high explained variance (65-85% for log-normally transformed concentrations). The isotherms provide a supplement to the presently available partition data for (model-) estimates of mobility and bioavailability, provided that the aspects of uncertainty and "lab-field"-discrepancy are properly appreciated. In view of obvious differences between isotherms presented here and other, presumably, generally applicable sorption isotherms and partition concepts, further investigation into the harmonisation of these equations is recommended.

1. INLEIDING

1.1 Metaalgehalten in bodem

Het probleem van bodemverontreiniging door zware metalen wordt gekenmerkt door een sterke binding aan de bodem en, meestal, lage immissies in verhouding tot bergingscapaciteit. Hierdoor is ophoping en uitputting van zware metalen in de bodem een traag proces en een hardnekkig probleem. Mogelijke gevolgen van een bodemverontreiniging door zware metalen zijn:

- toxische effecten voor flora en fauna;
- gezondheidseffecten op de mens; bijv. door ingestie van grond of gebruik van groenten afkomstig van verontreinigde bodem;
- verspreiding naar grondwater en oppervlaktewater; hierdoor neemt het volume en/of oppervlakte van verontreinigde grond toe en kunnen risico's ontstaan voor de mens (bijvoorbeeld door ingestie van drinkwater) en aquatische organismen.

Verontreiniging van bodem en grondwater door zware metalen is een actueel probleem in Nederland. Regelmatig vindt overschrijding van interventiewaarden voor zware metalen plaats in bodem ten gevolge van lokale bronnen; op naar schatting 110.000 lokaties worden interventiewaarden van o.a. zware metalen overschreden (Milieubalans, 1995; Milieubalans, 1996). Overschrijding van de streefwaarde en op regionaal niveau ook van de interventiewaarde (Tabel 1.1) voor bodem en grondwater door diffuse bronnen is ook algemeen in Nederland (Boumans en Fraters, 1995; Lagas en Groot, 1996). Overschrijding van de streefwaarden betekent een verhoogd risico voor ecosystemen. Overschrijding van de interventiewaarden betekent een ernstige bodemverontreiniging, waarbij sprake is van een verhoogd risico voor mens en/of ecosysteem. Hierbij is het actuele, locatiespecieke risico afhankelijk van het actuele bodemgebruik op de lokaties waar de normoverschrijding optreedt (Min. van VROM, 1994b).

Tabel 1.1 *Streefwaarden en interventiewaarden voor bodem en grondwater (Min. van VROM, 1994a)*

	Bodem		Grondwater	
	streef waarde mg/kg	interventie waarde	streef waarde µg/L	interventie waarde
Cd	0.8	12	0.4	0.6
Cr	100	380	1	30
Cu	36	190	15	75
Hg	0.3	10	0.05	0.3
Ni	35	210	15	75
Pb	85	530	15	75
Zn	140	720	65	800

1.2 Partitie

Een sleutelbegrip bij de beschrijving van het gedrag van zware metalen in bodem en grondwater en de effecten hiervan op mens en ecosystemen is *partitie*. Partitie is de verdeling van het zware metaal in de bodem over de verschillende fasen.

Bij de meeste bodemkundige onderzoeken wordt uitgegaan van een *totaal* gehalte, dat wil zeggen de totale hoeveelheid metaal per kg bodem. Dit totaal gehalte bevat de onbeschikbare fractie ingebouwd in de structuur van bodemmineralen en organische stof, de geadsorbeerde fracties, de geprecipiteerde metalen en de metalen, al of niet gecomplexeerd, in oplossing. Om deze reden geeft het totaal gehalte geen informatie over de mate van beschikbaarheid van de metalen.

Voor de in paragraaf 1.1 beschreven effecten van een metaalverontreiniging op mens en ecosystemen en indirect voor het vaststellen van op risico's gebaseerde bodemspecifieke normen (correctie streef- en interventiewaarden), is het noodzakelijk een schatting te kunnen maken van het biobeschikbare aandeel van een metaal. Voor de berekening van verspreiding naar grondwater en oppervlaktewater is de mobiele fractie, dat wil zeggen het gedeelte in het poriënwater van belang.

Het vaststellen van de biobeschikbare fractie is moeilijk, om de volgende redenen:

- Specifieke organismen worden via verschillende fracties blootgesteld. Planten zullen veelal effecten ondervinden ten gevolge van opname van metalen uit het poriënwater. Regenwormen zullen (tevens) effecten ondervinden van geadsorbeerde metalen via grondingestie, terwijl andere organismen (tevens) selectief organische stof consumeren.
- Blootstelling van een specifiek organisme vindt voor specifieke metalen wellicht

via verschillende beschikbare fracties plaats.

- Biobeschikbaarheid is moeilijk te definiëren. In de regel wordt een bepaalde beschikbare fractie gedefinieerd als de fractie die volgens een specifieke extractiemethode van het bodemonmonster te elimineren is.

Om deze reden wordt in veel gevallen voor de biobeschikbare fractie uitgegaan van de mobiele fractie, oftewel het aandeel van het metaal dat zich in het poriënwater bevindt. In andere gevallen wordt voor de biobeschikbare fractie alleen de vrije metaal-concentratie gehanteerd. Alhoewel bekend is dat sommige organismen tevens effecten ondervinden van (minder sterk) geadsorbeerde metalen geeft het mobiele aandeel met grote waarschijnlijkheid een betere indicatie van het biobeschikbare aandeel dan het totaal gehalte. Om tot een betere schatting van het daadwerkelijke biobeschikbare aandeel te komen wordt op het RIVM in 1996-1997 het project "Exposure assessment" (projectnr. 719101) uitgevoerd.

Een complicerende factor bij de beschrijving van partitie is dat de genoemde metaalfracties niet eenduidig gedefinieerd kunnen worden, omdat ze door tijdsafhankelijke reacties in elkaar omgezet kunnen worden (Figuur 1.1). Dit betekent dat de mobiele fractie van de totale zware metaalconcentratie in de bodem afhankelijk is van de tijdschaal waarop, bijvoorbeeld, het uitspoelingsproces bekeken wordt. Op termijn van 100 jaar kan een veel groter deel van de totale bodemconcentratie uitspoelen dan op termijn van 10 jaar. Een redelijke eerste schatting van de afbraakconstante voor stabiele organische stof is 0.01 a^{-1} (halfwaardetijd 69 a) en voor een veldspaat 0.0001 a^{-1} (halfwaardetijd 6900 a).

10.000 a	100 a	1 a	0.01 a	0.0001 a
zeer sterk gebonden in silikaat mineralen	matig sterk gebonden in organische stof, tussen kleiplaatjes, geprecipiteerd	zwak gebonden geadsorbeerd	direct beschikbaar in oplossing	

Figuur 1.1 Schematische weergave van de afhankelijkheid van de werkzame concentratie van tijdschaal

Welke metaalfractie relevant is hangt af van de doelstelling. Partitie van zware metalen is ondermeer van belang bij de modellering van:

- effecten voor mens en ecosysteem: het gaat hier om directe beschikbaarheid dus om een tijdschaal van dagen tot jaren;
- uitspoeling naar grondwater: het gaat hier om een tijdschaal van 10 tot 100 jaar;
- uitgestelde effecten: dit is door veranderend landgebruik uitgestelde of versnelde

- mobilisatie van historisch geaccumuleerde zware metalen: het gaat hier om een tijdschaal van 10 tot 1000 jaar;
- kritische bodembelasting: dit is de bodembelasting die in de evenwichtssituatie niet leidt tot overschrijding van aangenomen kritieke concentratie m.b.t. het optreden van effecten: het gaat hier in principe om een oneindige tijdsduur.

Bij de normstelling voor bodem en grondwater moet ook rekening worden gehouden met partitie van zware metalen en de tijdschaal. De interventiewaarden voor zware metalen in bodem is een extrapolatie van een geconditioneerd experiment naar effecten van een bodemorganisme bij blootstelling aan een opgelegde totaalconcentratie. Het moge duidelijk zijn dat het effect van een opgelegde totaalconcentratie niet alleen afhangt van de huidige partitie, maar tevens van de tijdsduur van blootstelling.

1.3 Huidige methodes voor beschrijving partitie

Aangezien voor de biobeschikbare fractie uitgegaan wordt van de mobiele fractie wordt toepassing voor zowel effecten op mens en ecosysteem, als voor de berekening van uitspoeling en accumulatie van metalen gebruik gemaakt van een relatie tussen het gehalte van de vaste fase (of het totaalgehalte) en de concentratie in het poriënwater. Voor de diverse doelstellingen wordt in het huidige stadium gebruikt gemaakt van een partitiecoëfficiënt voor:

- berekening interventiewaarde grondwater;
- berekening van de verplaatsing en accumulatie van metalen in de bodem.

Afleiding van een bodemspecifieke partitiecoëfficiënt gebeurt in de huidige procedure in twee stappen: i) bepaling van een partitiecoëfficiënt voor een standaard bodem; een standaard bodem is gedefinieerd als een bodem met een organische stofgehalte van 10% en een lutumgehalte van 25%; ii) correctie voor overige bodems, op basis van het daadwerkelijke organische stofgehalte en lutumgehalte.

1.3.1 Partitiecoëfficiënt

Voor de berekening van de interventiewaarden grondwater werden in Van den Berg en Roels (1991) partitiecoëfficiënten afgeleid, op basis van een vijftal onderzoeken. Hierbij werd geen rekening gehouden met de aard van de gebruikte partitiecoëfficiënten: gehalte geadsorbeerd of totaalgehalte ten opzichte van poriënwaterconcentratie; gehalte bodem ten opzichte van poriënwaterconcentratie versus gehalte in zwevend slib ten opzichte van concentratie oppervlaktewater. Tevens werd niet ingegaan op de verschillende concentratieniveaus waarbij de partitiecoëfficiënten bepaald zijn. De representatieve waarde voor de partitiecoëfficiënt werd berekend als log-gemiddelde van de partitiecoëfficiënten uit de 5 onderzoeken.

1.3.2 Correctie van de partiticoëfficiënt

De correctie voor overige bodems, op basis van het daadwerkelijke organische stofgehalte en lutumgehalte, vindt analoog aan de correctie van de voormalige referentiewaarden plaats, zoals weergegeven in het Milieu Programma Voortgangsrapportage 1989-1992 (MPV, 1988). Deze correctieformules zijn afgeleid uit gegevens van Edelman (1984), waarbij in het landelijk gebied aangetroffen metaalgehalten uitgezet zijn tegen het organische stof- en lutumgehalte, zodanig dat 95% van de uitgezette punten beneden de door de formule beschreven lijn valt. Als een belangrijke kanttekening van toepassing van deze formules voor correctie van interventiewaarden wordt gewezen op het gevaar van extrapolatie van adsorptiekaracteristieken naar een hoger concentratiebereik (Denneman en Van Gestel, 1990). Met name omdat bij de lage gehalten een relatief groot gedeelte in niet-beschikbare vorm in de matrix is ingebouwd. Tevens wordt opgemerkt dat het eveneens niet bekend is wat de invloed is van extrapolatie van de gemeten humus- en lutumgehalte naar andere, met name hogere, gehalten voor humus en lutum. Tenslotte wordt opgemerkt dat ook de invloed van andere parameters, zoals (hydr)oxide-gehalten, pH en redoxpotentiaal wellicht meegenomen zou moeten worden. Hierbij spelen echter twee factoren een belangrijke rol:

- de actualiteitswaarde van een beoordeling van de bodemkwaliteit: de pH en zekere de redoxpotentiaal variëren sterker in de tijd dan het organische stof- en lutumgehalte;
- de beschikbaarheid van de bodemkarakteristieken: bij standaard bodemkundig onderzoek zijn parameters als (hydr)oxide-gehalte en zelfs pH niet altijd beschikbaar.

Voor toepassing van het model SOACAS voor de berekening van uitspoeling en accumulatie van metalen (Vissenberg en Van Grinsven, 1995) werd gebruik gemaakt van partiticoëfficiënten afgeleid van bovengenoemde correctieformules, eveneens gegeven in Van den Berg en Roels (1991). Bij toepassing van het NMPCULTY-model (RIVM, 1992) werden in het kader van de Nationale Milieuverkenning 1990-2010 uit de literatuur verzamelde partiticoëfficiënten gebruikt voor verschillende bodemtypen. Voor uitvoering van case-study "De Kempen" (Makaske et al., 1995) werd gebruik gemaakt van de sorptiebeschrijving van Boekhold (1992), waarbij de partiticoëfficiënt te berekenen is als functie van organisch stofgehalte, pH en Ca-concentratie in de bodemoplossing.

1.4 Doelstelling

Voor de modellering van effecten van zware metalen op mens en ecosysteem, correctie van bodemkwaliteitsnormen voor verschillen in beschikbaarheid en voor berekening van uitspoeling en accumulatie, is het nodig om over valide, eenduidige en in een breed concentratiebereik toepasbare partitiemodellen te kunnen beschikken. Uit de voorgaande discussie is te concluderen dat eenduidigheid een moeilijk realiseerbare specificatie is. De

doelstelling van het hier gerapporteerde onderzoek kan als volgt geformuleerd worden:

Afleiding van een algemeen toepasbare Freundlich-adsorptievergelijkingen voor cadmium, koper en zink.

Algemeen toepasbaar betekent in dit geval dat het model niet specifiek is voor één bepaald concentratieniveau van het zwaar metaal, noch voor gespecificeerde bodemkarakteristieken. Dit wil zeggen dat partitie voor een bepaalde concentratie en specifieke bodemeigenschappen te berekenen is en dus op iedere situatie van verontreinigd bodem en/of grondwater te gebruiken is. Relevante bodem-karakteristieken in dit verband kunnen zijn kleigehalte, organisch stofgehalte, kationen-uitwissel-capaciteit (CEC), gehalte aan (hydr)oxiden en bodem-pH.

Globaal zijn er twee typen partitiegegevens om tot een generiek partitiemodel te komen:

- partitie-data op basis van in het veld genomen monsters van de vaste fase en de vloeibare fase van de bodem. Deze methode is onder andere gebruikt door Goody *et al.* (1995) en Janssen *et al.* (1996).
- partitiedata op basis van in het laboratorium bepaalde adsorptie-isothermen. Deze methode is onder andere gebruikt door Chardon (1984), van der Meijden (1988) en Reinds *et al.* (1995). In veel gevallen gaat het hier om adsorptie-isothermen die (deels) uit de literatuur zijn gehaald.

De specifieke partitie-data worden gebruikt voor afleiding van een generiek partitiemodel door ze middels regressie te beschrijven als functie van de gemeten bodemkarakteristieken en de experimentele omstandigheden. In de voorliggende studie zijn adsorptie-isothermen voor Cd, Cu en Zn afgeleid op basis van een zeer uitgebreide literatuurrecherche. Hoewel de recherche ook de andere relevante zware metalen omvatte was de oogst te beperkt om hieruit generieke partitiemodellen te kunnen afleiden. Door de uiteenlopende bronnen en aard van de gebruikte adsorptiegegevens in de literatuur was er bij voorbaat een probleem wat betreft de volledigheid en de onderlinge vergelijkbaarheid van de beschreven bodemkarakteristieken en experimentele condities.

1.5 Leeswijzer

Het rapport is als volgt opgebouwd. Hoofdstuk 2 bevat een beschrijving de data-acquisitie, de dataverwerking en de ruwe data. De gevonden generieke sorptiemodellen, hun betrouwbaarheid en hun validiteit voor de Nederlandse situatie worden behandeld in hoofdstuk 3. Tenslotte worden in hoofdstuk 4 enkele conclusies en aanbevelingen voor vervolgonderzoek gegeven. De ruwe data over de gebruikte sorptie experimenten zijn beschreven in een separate bijlage met hetzelfde rapportnummer: Elzinga *et al.* (1996), bijlagen bij rapportnr. 711501 001).

2. MATERIAAL EN METHODEN

In dit hoofdstuk worden de in deze studie gebruikte materialen en methoden behandeld. Door middel van een literatuurrecherche zijn uit de literatuur experimenteel bepaalde sorptiedata (gesorbeerde hoeveelheid metaal met bijbehorende hoeveelheid metaal in oplossing) van de metalen cadmium, koper en zink verzameld, voor een groot aantal bodems en experimentele omstandigheden. De gegevens uit deze artikelen werden ingevoerd in twee databases: een semi-kwantitatieve database aangemaakt in Cardbox en een kwantitatieve database aangemaakt in Lotus. Na het uitvoeren van een aantal bewerkingen op de data in de kwantitatieve dataset werd door middel van regressie getracht het metaalvastleggingsgedrag van de bodems te beschrijven als functie van hun bodemeigenschappen.

De opbouw van dit hoofdstuk is als volgt. Eerst wordt in paragraaf 2.1 een algemene beschrijving gegeven van het type sorptie-experiment dat over het algemeen in de gebruikte artikelen stond beschreven. In paragraaf 2.2 komen de inhoud en opzet van de twee hierboven genoemde databases aan de orde, terwijl in paragraaf 2.3 wordt ingegaan op het evenwicht tussen vaste en vloeibare fase dat we in deze studie proberen te beschrijven. In paragraaf 2.4 worden de bewerkingen op de dataset behandeld en tot slot wordt in paragraaf 2.5 de gebruikte regressiemethode beschreven.

2.1 Sorptie-experimenten in de literatuur

In alle gebruikte artikelen werden sorptie-experimenten beschreven die opgezet waren als batch-experiment, oftewel schudproef. Hierbij wordt aan een hoeveelheid grond een hoeveelheid oplossing toegevoegd die achtergrondelektrolyet en een gedefinieerde hoeveelheid metaal bevat. Het geheel wordt geschud tot evenwicht is bereikt, wat over het algemeen binnen 48 uur het geval is. Vervolgens worden vaste fase en vloeibare fase gescheiden, in de meeste gevallen door middel van centrifugeren, waarna analyses worden uitgevoerd om de hoeveelheid metaal in de vaste fase te bepalen. In de meeste studies wordt deze hoeveelheid bepaald met de zogenaamde balansmethode. Hierbij wordt gekeken naar het verschil in de totale hoeveelheid (concentratie) zwaar metaal in oplossing vóór en na het schudden: het verschil is tijdens de evenwichtsinstelling in de vaste fase vastgelegd. Praktisch alle auteurs nemen aan dat deze vastgelegde hoeveelheid metaal de totale hoeveelheid vastgelegd metaal in de vaste fase is. Hierbij wordt het initieel aanwezige metaal in het bodemmonster verwaarloosd. Dit is over het algemeen een acceptabele aanname aangezien de meeste experimenten worden uitgevoerd met toegevoegde hoeveelheden metaal die veel groter zijn dan de hoeveelheid initieel in de bodem aanwezig metaal.

Schudexperimenten worden over het algemeen in reeksen ingezet, waarbij onder overigens gelijkblijvende omstandigheden de hoeveelheid toegevoegd metaal per schudmonster verschilt. Op deze manier wordt een adsorptie-isotherm van een metaal aan een bodem

gevonden, waarin elk schudmonster een punt op de isotherm bepaalt. De resultaten worden meestal grafisch weergegeven, soms in tabelvorm.

2.2. Databases

Om de resultaten van de literatuurstudie optimaal mogelijk te kunnen benutten, zijn er twee databases opgezet. De database aangemaakt in Cardbox bevat een kwalitatieve omschrijving van de sorptie-experimenten. De database aangemaakt in Lotus is gevuld met kwantitatieve data over de sorptie-experimenten in de geselecteerde artikelen. In de databases zijn onder andere opgenomen:

- type metalen waarmee experimenten zijn uitgevoerd
- de sorptiepunten: hoeveelheid metaal in vaste fase met bijbehorende metaalconcentratie in oplossing
- bepalingmethode van de bodemkarakteristieken (bijvoorbeeld van CEC en pH(bodem))
- analyse-techniek (totaalgehalte, geadsorbeerd gehalte) van het metaal
- relevante experimentele omstandigheden: pH, temperatuur, zoutsterkte, electrolytsamenstelling, redoxpotentiaal e.d.
- relevante bodemeigenschappen zoals classificatie, textuur, organisch stofgehalte, elementair analyses, mineralogische samenstelling, CEC, DOC
- samenvatting van relevante conclusies uit artikel
- bronverwijzing.

De opbouw en opzet van de twee Cardbox-database en de Lotus-database worden in respectievelijk paragraaf 2.2.1 en 2.2.2 besproken.

2.2.1 Cardbox Database

Cardbox is een databaseprogramma dat snel zoeken in en indexeren van kaarten (records) mogelijk maakt. Het format van de kaarten dient in Cardbox zelf ontworpen te worden, zodat de opmaak geheel afgestemd kan worden op dit onderzoek. Een record bestaat uit tekst en velden. De tekst is in iedere record hetzelfde, in het veld worden data ingevoerd. Deze data kunnen zowel numeriek als anumeriek zijn. Voor een uitgebreide beschrijving van Cardbox wordt verwezen naar de handleiding (Cardbox Handleiding, 1992).

Het doel van deze database is om alle sorptie-onderzoeken bondig en semi-kwantitatief samen te vatten*. Naast auteur(s), titel, bron en jaar dienen specifieke items voor karakterisering van de onderzoeken, die betrekking hebben op sorptie en partitie, ingevoegd te kunnen worden. Hierbij zullen met name experimentele opzet en

* Cardbox Database is niet beschikbaar

eigenschappen van de onderzochte bodem(s) aan bod komen. Op deze manier kan men een selectie maken op onderzoeken die op een bepaalde manier of onder specifieke omstandigheid zijn uitgevoerd; zo kunnen bijvoorbeeld alle batch-experimenten voor zandbodems met hoge Zn-concentraties met een lage pH geselecteerd worden. De opzet van een record is te zien in figuur 2.1 Om het record overzichtelijk te maken, is gekozen voor vier informatieblokken, die in het navolgende worden behandeld.

BLOK 1. Algemene informatie over het artikel

Auteursnaam

Het eerste item is de auteursnaam, die met de achternaam moet beginnen, zodat alfabetisch kan worden gesorteerd op achternaam. Bij achternamen met voorvoegsels wordt het voorvoegsel achter de achternaam geplaatst en gescheiden door een spatie en komma. Bijvoorbeeld: Zee, van der, S.E.A.T.M.

Titel

De titel van het artikel wordt volledig genoteerd. Bij ruimtegebrek wordt de volledige titel in het veld met extra tekst geplaatst. In het veld voor de artikelnaam worden trefwoorden geïndexeerd, zodat eventueel op deze woorden gezocht kan worden.

Bron en jaar

De bron wordt zo volledig mogelijk gegeven, te beginnen met de naam van het wetenschappelijke tijdschrift of boek waaruit de publikatie gehaald is, gevolgd door het volume-nummer waarin het artikel te vinden is en de pagina's waarop het staat. Het jaar van publikatie wordt in een apart veld geplaatst.

Trefwoorden

Keywords kunnen in het artikel gegeven zijn, maar kunnen ook uit het abstract gehaald worden. Ze vormen een aanvulling op de trefwoorden in de titel.

Metalen

Als laatste in dit blok wordt aangegeven welke zware metalen in het artikel behandeld worden. Deze worden met de aanduiding uit het periodiek systeem genoteerd. Bij meer dan één metaal worden de notaties gescheiden door een spatie.

DataBase CardBox Metallica							
Author(s):							
Article :							
Year:							
Source :							
Keywords :							
Metals :							
SOIL PROPERTIES (ranges)							
(Metal contents in [mg/kg], oxides in [g/kg])							
Soiltypes:							
pH2O	pH-KCl	pH-CaCl2	CEC[meq/kg]	<2µm [%]	OC[Gc/100g]	Fe2O3	
MnO	Al2O3	Cd-i	Cu-i	Zn-i	Pb-i	Ni-i	
Co-i	Cr-i	Hg-i	other metals-i				
EXPERIMENT (batch=1, column=2, in situ=3):							
Temperature [K] :							
pH solution : pe :							
Amount soil[g] : ratio soil/solute:							
Electrolyte type : Elec.conc. [M] :							
RESULTS, upper limits(q in mg/kg, s in mg/l) Sorption-Model:							
Cd-q:	Cu-q:	Zn-q:	Pb-q:	Ni-q:			
Cd-s:	Cu-s:	Zn-s:	Pb-s:	Ni-s:			

Co-q:	Cr-q:	Hg-q:	Other-q:				
Co-s:	Cr-s:	Hg-s:	Other-s:				

Figuur 2.1 Opmaak van een record in Cardbox

BLOK 2. Bodemkarakteristieken

In dit blok worden de bodemeigenschappen die algemeen worden beschouwd als bepalend voor het sorptiegedrag gegeven. Aangezien in veel onderzoeken gebruik wordt gemaakt van meerdere bodems die onderling sterk verschillende bodemkarakteristieken vertonen, worden de waarden in dit compartiment weergegeven als ranges waarbinnen de karakteristieken van de gebruikte bodems vallen. De volgende bodemeigenschappen zijn opgenomen:

pH(bodem)

Adsorptie is sterk afhankelijk van de pH. Deze pH-afhankelijkheid zal in het volgende blok nader worden beschreven. De pH van de bodem kan worden opgegeven volgens drie veel gebruikte methoden: H₂O, 1 M KCl en 0.01 M CaCl₂ (Blakemore *et al.*, 1987).

Hierbij wordt een bepaalde hoeveelheid bodem in oplossing gebracht met één van deze oplossingen en vervolgens de pH gemeten.

CEC (Cation Exchange Capacity)

De kationuitwisselingscapaciteit is een maat voor de totale hoeveelheid bindingsplaatsen. De CEC kan zowel gebufferd als ongebufferd gemeten worden. Gebufferde CEC-meting gebeurt meestal bij pH 7 of 8. Bij dergelijke hoge pH-waarden worden niet alleen de niet-specifieke maar ook specifieke adsorptieplaatsen van de vaste fase betrokken in de CEC-meting (Mott, 1988). Ongebufferde pH-meting vindt plaats bij de pH van de bodem en weerspiegelt de CEC-waarde die in het veld van toepassing is. Omdat de pH-waarde per bodem verschilt is het soort bindingsplaatsen dat in deze meting wordt meegenomen per bodem verschillend.

Bij een hoge CEC kunnen er veel kationen gebonden worden aan de bodem. De CEC kan van groot belang zijn voor de adsorptie van zware metalen. Ze wordt in de database opgegeven in meq/kg.

Lutumgehalte

Kleimineralen hebben een negatieve oppervlaktelading. Door deze negatieve lading en het grote soortelijke oppervlak zijn kleimineralen goed in staat kationen te adsorberen.

Kationen met een kleine ionstraal of een watermantel die relatief zwak wordt vastgehouden, kunnen door bepaalde kleimineralen min of meer in de kristalstructuur worden opgenomen en worden daardoor irreversibel gebonden (Bolt en Bruggenwert, 1976). Het lutumgehalte, oftewel kleigehalte, wordt gegeven als het gewichtspercentage deeltjes met een diameter kleiner dan 2 μm .

Organische stof

Organische stof is door het hoge soortelijke oppervlak en de negatieve elektrische lading van specifieke groepen één van de belangrijke componenten voor de adsorptie van metalen. De affiniteit voor de adsorptie van organische stof verschilt sterk per metaal. Het organische stof-gehalte wordt hier uitgedrukt als het percentage organisch C in de bodem (g C per 100 g bodem).

Fe-, Al- en Mn-(hydr)oxiden

Naast bovengenoemde bodemcomponenten worden in de literatuur ook vaak (hydr)oxiden genoemd als adsorptiemedia (bijvoorbeeld Janssen *et al.*, 1996; Jenne, 1968 en McLaren en Crawford, 1973). Fe-, Al- en Mn-(hydr)oxyden kunnen in de bodem voorkomen als coating op kleimineralen en zandkorrels. Vanwege hun groot soortelijke oppervlak kunnen ze een belangrijke rol spelen bij de adsorptie van zware metalen (Chardon, 1984). De gehalten van Fe_2O_3 , Al_2O_3 en MnO in de bodem worden in de dataset uitgedrukt in g/kg.

Metaalconcentraties

Om aan te geven of in het artikel verontreinigde danwel onbelaste bodems onderzocht zijn, worden de initiële gehalten van zware metalen in de bodem ingevoerd. In veel onderzoeken worden deze initiële metaalgehalten niet gemeten. In de dataset worden ze, indien gemeten, uitgedrukt in mg/kg.

BLOK 3. *Experiment*

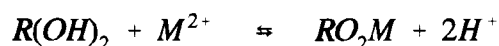
Dit blok beschrijft de omstandigheden waaronder de in het artikel beschreven experimenten hebben plaatsgevonden. Het gaat met name om de omstandigheden die in het laboratorium kunnen worden gevarieerd en waarvan wordt verwacht dat ze invloed hebben op het sorptiegedrag van metalen aan de bodem. De omstandigheden die in dit compartiment zijn opgenomen, zijn toegespitst op het beschrijven van batch-experimenten (schudproeven), omdat in alle gebruikte artikelen dit type sorptie-experimenten werd gebruikt.

Temperatuur

Het eerste item in dit blok is de temperatuur waarbij het experiment heeft plaatsgevonden. Temperatuur heeft invloed op reactiesnelheden en thermodynamische constanten. Metaalsorptie is in minder sterke mate afhankelijk van de temperatuur.

Oplossings-pH

Metalen kunnen specifiek en niet-specifiek aan de vaste fase worden gebonden. Bij beide sorptiemechanismen speelt de pH een belangrijke rol. De specifieke sorptie van zware metalen berust op een chemische binding (van der Waalskrachten) en kan beschreven worden met de reactie (Chardon, 1984):



Uit de reactie blijkt dat door een daling van de pH in de concentratie van het metaal in oplossing zal toenemen omdat het H^+ -ion met de M^{n+} -ionen concurreert om specifieke sorptieplaatsen. De reactie laat tevens zien dat metaaltoevoeging leidt tot verandering van de pH van de bodemoplossing. Dit effect is in de regel echter zeer gering.

Bij niet-specifieke adsorptie berust de vastlegging op de elektrostatische aantrekkingskracht tussen het positief geladen metaal-ion en het negatief geladen sorptieoppervlak en is er geen sprake van chemische bindingsenergie (Hiemstra en van Riemsdijk, 1992). Ijzer-, aluminium- en mangaan(hydr)oxiden hebben een pH-afhankelijke lading: bij lage pH zijn ze positief geladen, bij hoge pH negatief (Bolt en Bruggenwert, 1976). Voor deze bodembestanddelen geldt dus dat de mate van sorptie van zware metalen aan deze bodembestanddelen toeneemt met toenemende pH. Bovendien kunnen beneden pH6 (hydr)oxiden in oplossing gaan, waardoor het aantal sorptieplaatsen vermindert (Ponnamperuna, 1972).

Ook de lading van organische stof is pH-afhankelijk. Net als voor de hierboven genoemde (hydr)oxiden geldt voor dit bodembestanddeel: hoe hoger de pH, des te groter de negatieve lading (Mokma en Buurman, 1982) en dus des te groter de (niet-specifieke) sorptie van metalen aan het oppervlak. Echter, in het geval van organische stof speelt nog

een ander effect van pH op de hoeveelheid metaal in oplossing. Met toenemende pH neemt namelijk de oplosbaarheid van organische stof toe, met als gevolg dat de hoeveelheid aan organische stof gebonden metaal in oplossing ook toeneemt. Het verloop van de totale hoeveelheid metaal in oplossing als functie van de pH vertoont dan ook een omslagpunt: bij pH-waarden beneden het omslagpunt (de lage pH-range) neemt de hoeveelheid metaal in oplossing af met toenemende pH, bij pH-waarden groter dan het omslagpunt (de hoge pH-range) neemt de hoeveelheid metaal in oplossing toe met toenemende pH, met name voor koper (Herms und Brümmer, 1978, Elzinga, 1994). Dit verloop gaat alleen op voor de totale hoeveelheid metaal in oplossing; de hoeveelheid vrij (niet-gecomplexed of geadsorbeerd) metaal in oplossing, welke in evenwicht is met de hoeveelheid geadsorbeerd metaal, vertoont een continue daling met stijgende pH (Elzinga, 1994).

pe (redoxpotentiaal)

De redoxpotentiaal *pe* zegt iets over de redoxomstandigheden in het systeem: hoge *pe*-waarden duiden op oxiderende condities, lage *pe* correspondeert met reducerende condities (Bolt en Bruggenwert, 1976).

De redoxomstandigheden zijn van belang voor de mate van sorptie, omdat ze de speciatie van zware metalen beïnvloeden; de affiniteit voor adsorptie aan bodembestanddelen verschilt per species. Ook de speciatie van bodembestanddelen wordt beïnvloed door de redoxomstandigheden van het systeem. Zo zal onder reducerende omstandigheden het gehalte aluminium- en ijzeroxiden in de bodem afnemen, waardoor het sorptievermogen van de bodem vermindert (Ponnamperuna, 1972). Wanneer veel organische stof in de bodem aanwezig is worden er onder reducerende (anaërobe) omstandigheden organische zuren gevormd die door complexatie de mobiliteit van sporenmetalen kunnen verhogen (Chardon, 1984).

Ratio vaste fase:vloeibare fase

Er wordt gebruik gemaakt van een **gewichts**ratio, dus de eenheid gewicht van de vaste fase per eenheid gewicht van de vloeibare fase.

Experimenten hebben aangetoond dat partiticoëfficiënten bepaald bij een kleine grond:vloeistof-ratio groter zijn dan bij een grote grond:vloeistof-ratio (Honeyman and Santchi, 1988; Chardon, 1984). Voor dit zogenaamde suspensiedichtheidseffect worden in de literatuur twee verklaringen gegeven. De eerste luidt dat het effect min of meer een experimenteel artefact is (Morel and Gshwend, 1987; Higgo and Rees, 1986): omdat colloïden slechts ten dele van de waterfase gescheiden kunnen worden en metalen juist aan deze deeltjes vaak goed adsorberen wordt bij een hoge grond:vloeistof-verhouding (waarbij de concentratie colloïden in de oplossing groot is) de metaalconcentratie in de waterfase overschat. De tweede verklaring wijst op toenemende interacties tussen bodemdeeltjes bij hogere grond:vloeistof-ratio's: de vorming van aggregaten zou de adsorptie van metalen doen verminderen doordat de oppervlakken van bodemdeeltjes voor een deel onbereikbaar zijn voor de adsorptie van metalen (Di Toro *et al.*, 1986; MacKay and Powers, 1987).

Het suspensiedichtheidseffect kan er mede toe leiden dat experimenteel bepaalde

partitiecoëfficiënten aanzienlijk verschillen van partitiecoëfficiënten in het veld. De hoge grond:vloeistof-verhouding die worden gevonden in bodems uit het veld zou leiden tot relatief (ten opzichte van het laboratorium) lage partitiecoëfficiënten.

De hoeveelheid grond

Deze experimentele factor is in dit blok opgenomen, omdat hiermee, in combinatie met de schudverhouding, exact kan worden vastgesteld hoeveel grond en hoeveel oplossing er in de schudexperimenten is gebruikt.

Elektrolietsamenstelling- en concentratie

Om de volgende redenen zijn de elektrolietsamenstelling- en concentratie opgenomen in de database:

1. De specifieke en niet-specifieke adsorptie van zware metalen wordt beïnvloed door de mate van concurrentie met andere typen kationen om dezelfde adsorptieplaatsen. In het achtergrondelektroliet bevinden zich kationen die in bepaalde mate met metaalionen kunnen concurreren om sorptieplaatsen. Over het algemeen neemt de concurrentiekracht van kationen toe met toenemende valentie (Bolt en Bruggenwert, 1976). Daarnaast geldt dat hoe hoger de concentratie van het concurrerende kation, des te sterker de concurrentie om de sorptieplaatsen. Hierdoor is ook de elektrolietconcentratie van belang.
2. Zowel elektrolietsamenstelling als elektrolietconcentratie beïnvloeden de zoutsterkte in het systeem. In paragraaf 2.4.1 staat de vergelijking voor berekening van de zoutsterkte. Deze hangt af van zowel de valentie van de in het systeem aanwezige ionen (invloed elektrolietsamenstelling), als van de concentratie van deze ionen (invloed elektrolietconcentratie). De zoutsterkte bepaalt de activiteit en daarmee de mobiliteit, van het metaal in oplossing.
3. Metaalionen in oplossing kunnen complexeringsreacties aangaan met anionen in oplossing. De mate van complexatie en dus de speciatie van het metaal in oplossing, is afhankelijk van de in oplossing aanwezige anionen en de concentratie van deze anionen. Voor de bespreking van de betekenis van speciatie van het metaal in oplossing voor metaalsorptie wordt verwezen naar paragraaf 2.3.
4. Naast complexatie kan er, afhankelijk van de aanwezige concentratie aan metaalionen en tegenionen en de oplosbaarheidsevenwichten, precipitatie van metaalionen plaatsvinden met anionen uit het achtergrondelektroliet. Als er precipitatie optreedt ontstaat er een complexer systeem, omdat er in dat geval naast adsorptie ook vastlegging van metaal in de vaste fase optreedt door precipitatie (zie ook paragraaf 2.3). Deze wordt in de experimenten echter gemeten als zijnde geadsorbeerd.

BLOK 4. Resultaten

In dit blok worden de voor dit onderzoek relevante resultaten van het in het artikel beschreven onderzoek, namelijk de adsorptie-isothermen van metalen, weergegeven. Dit gebeurt op twee manieren. Ten eerste wordt aangegeven welke type adsorptie-isotherm in het artikel is gebruikt voor het beschrijven van de adsorptiedata. Ten tweede wordt voor de verschillende adsorptie-isothermen de bovengrens van zowel de geadsorbeerde hoeveelheid als de in oplossing aanwezige hoeveelheid metaal gegeven. Het is de bovengrens die wordt gegeven, omdat de ondergrens voor beide hoeveelheden over het algemeen nul (de oorsprong van de adsorptie-isotherm) is.

2.2.2. Lotus Database

In Lotus is een kwantitatieve databases aangemaakt. Deze geeft voor elk origineel datapunt de eigenschappen van de bodem waarop het datapunt betrekking heeft en de experimentele opzet. Eén regel in deze database beslaat dus één sorptiepunt (gesorbeerde hoeveelheid met bijbehorende concentratie in oplossing in de evenwichtssituatie). Auteur, jaar en bodem worden ook gegeven, zodat koppeling met de Cardbox-database snel en eenvoudig gemaakt kunnen worden. Een overzicht van de Lotus-database per dataset is gegeven in figuur 2.2.

Author	Year	Soil type	OC [Gc/100g]	pH(H2O)	pH(KCl)	pH(CaCl2)	CEC [meq/kg]	Clay [%]	initl content [mg/kg]			

Schulte en Beese	1994	Solling Idata→								
Schulte en Beese	1994	Fuhrbergdata→								
Harter	1992	Paxton										
Fe2O3 [g/kg]	MnO [g/kg]	Al2O3 [g/kg]	DOC [mgc/l]	ionic strength	pH-solution	Ca [mol/l]	Mg [mol/l]	Na [mol/l]	K [mol/l]	Cl [mol/l]		

SO4 [mol/l]	NO3 [mol/l]	ClO4 [mol/l]	Cd [mg/l]	Cu [mg/l]	Zn [mg/l]	Pb [mg/l]	Hg [mg/l]	As [mg/l]	Co [mg/l]	Cr [mg/l]	Ni [mg/l]	T [K]

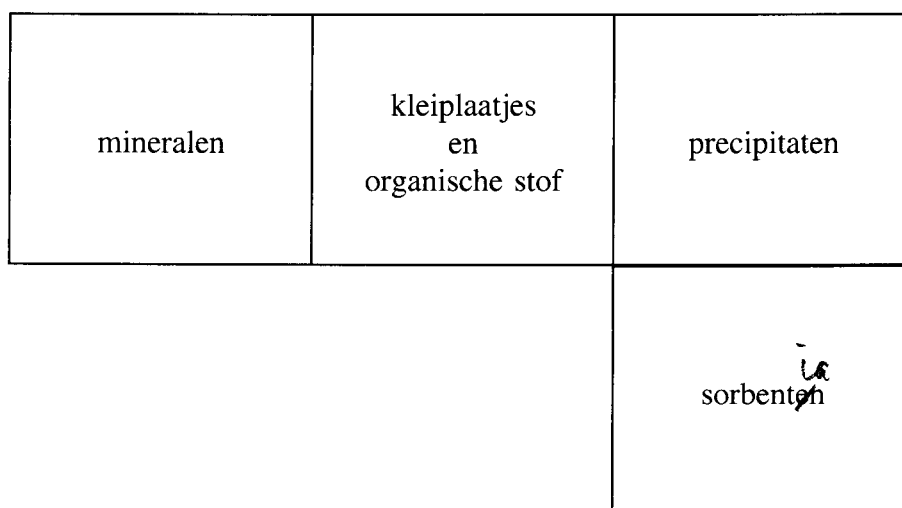
sv	pe	# data	metaalconc. [mg/l]	geadsorbeerd metaal [mg/kg]								

Figuur 2.2 Opzet van de Lotus database

In artikelen worden resultaten over het algemeen in grafische vorm gepresenteerd. Omdat voor deze LOTUS-database de sorptiepunten in getalsmatige vorm nodig zijn, is het nodig de datapunten in de grafieken af te lezen. Dit is gedaan met behulp van digitaliseerapparatuur.

2.3 Metaalfracties in de vaste en vloeibare fase en hun rol bij metaalsorptie

In de schudexperimenten is na verloop van tijd sprake van evenwicht tussen het metaal in oplossing en het metaal vastgelegd in/aan de vaste fase. In de inleiding (hoofdstuk 1) is al aangegeven dat het metaal in de vaste fase in verschillende fracties kan worden onderscheiden. Voor het metaal in oplossing geldt hetzelfde. Figuur 2.3 is een schematische weergave van de onderverdeling van de totale hoeveelheid metaal in de vaste fase en figuur 2.4 een schematische weergave van de onderverdeling van de totale hoeveelheid metaal in de vloeibare fase. De vraag is nu op welke van de fracties in vaste en vloeibare fase betrokken zijn bij het evenwicht tussen vaste en vloeibare fase dat, meestal binnen 48 uur (zie paragraaf 2.1), in de schudproeven bereikt wordt.



Figuur 2.3 *Compartimenten in de vaste fase waarover het metaal in de vaste fase is verdeeld*

In figuur 2.3 zijn vier verschillende fracties metaal in de vaste fase onderscheiden: het metaal ingebouwd in de minerale bodemmatrix, metaal ingebouwd in de organische bodemmatrix, metaal vastgelegd in precipitaten en tot slot metaal geadsorbeerd aan de vaste fase. Elk van deze fracties streeft naar evenwicht met het metaal in de vloeibare fase. Welke reactie dominant is tijdens de schudproeven wordt bepaald door de kinetiek van de verschillende reacties gecombineerd met de tijdsduur van de schudexperimenten. De geadsorbeerde fractie wordt aan de vaste fase gebonden door i) van der Waalskrachten, ii) Coulombkrachten (elektrostatistische interactie tussen positief geladen metaalion en

negatief geladen oppervlak van de vaste fase) en iii) chemische binding (Luckner en Schestakov, 1991). Het evenwicht van adsorptiereacties is in de regel binnen enkele uren bereikt (Mattigod *et al.*, 1981). Metalen in de minerale bodemmatrix komen vrij bij het oplossen van mineralen. Hoewel van een groot aantal mineralen geen kwantitatieve data zijn over de snelheid waarmee ze oplossen, kan in het algemeen gesteld worden dat de reactiekinetiek van het oplossen van mineralen veel minder snel is dan die van de uitwisselingsreacties tussen

organisch gecomplexeed	anorganisch gecomplexeed	niet gecomplexeed
---------------------------	-----------------------------	----------------------

Figuur 2.4 Onderverdeling van de totale hoeveelheid metaal in de vloeibare fase

gesorbeerd metaal en metaal in oplossing (Mattigod *et al.*, 1981). Een redelijke eerste aanname voor de oplossingsnelheid van een veldspaat is 0.0001 a^{-1} (halfwaardetijd 69 jaar) (De Vries, 1994). Metalen ingebouwd in de organische bodemmatrix kunnen vrijkomen bij (verdere) afbraak van de organische stof. Metalen kunnen in de organische matrix ingebouwd worden tijdens humusvorming in de bodem (Bloom, 1981). Afbraak van humus verloopt, in vergelijking met de sorptiereacties, traag: een redelijke eerste aanname voor de afbraakconstante van stabiele organische stof is 0.01 a^{-1} (halfwaardetijd 69 jaar) (Janssen, 1984). Van veel metaalprecipitatiereacties zijn, evenals voor de oplossingsreacties van mineralen, geen kwantitatieve data over de snelheid waarmee ze oplossen of gevormd worden (Mattigod *et al.*, 1981). Wel bekend zijn de oplosbaarheidsprodukten van veel metaalprecipitaten. Bij overschrijding hiervan begint de vorming van het precipitaat, wat, evenals bij sorptie, gepaard gaat met het verdwijnen van metaal uit de oplossing. De hoeveelheid metaal die op deze manier in de vaste fase wordt vastgelegd hangt af van de reactiekinetiek van de precipitatiereactie welke, zoals gezegd, voor veel gevallen onbekend is. In bodems waarin het oplosbaarheidsprodukt van een (of meerdere) precipitaten wordt overschreden is het in veel gevallen dan ook niet mogelijk onderscheid te maken tussen adsorptie- en precipitatiereacties (Mattigod *et al.*, 1981) en vast te stellen welk deel van het uit oplossing verdwenen metaal is vastgelegd door sorptie en welk deel door precipitatie. Concluderend kunnen de volgende gevallen onderscheiden worden:

1. schudproeven waarin geen metaalprecipitatie optrad. De snelle reactiekinetiek van adsorptiereacties ten opzichte van die van de andere reacties en de korte tijdsduur van de schudexperimenten leidden ertoe dat de adsorptiereacties dominant waren in deze schudproeven.
2. schudproeven waarin metaalprecipitatie optrad. Naast de hoeveelheid geadsorbeerd

metaal een zekere hoeveelheid metaal vastgelegd in geprecipiteerde vorm, afhankelijk van de kinetiek van de precipitatiereactie. Door de onbekende precipitatie-reactiekinetiek is het niet mogelijk een dominante reactie te onderscheiden.

Wat betreft de voor sorptie relevante fractie in de vloeibare fase het volgende. Er zijn auteurs die uit de totale concentratie in oplossing de activiteit van het vrije metaal in oplossing berekenen (bijvoorbeeld Chardon, 1984; Boekhold *et al.*, 1993; Christensen, 1984b, Sanders, 1982; Shuman, 1986), met als achterliggend idee dat met name de fractie vrij metaal in oplossing geadsorbeerd wordt (precipitatie trad in de schudexperimenten van de genoemde auteurs niet op). Hierbij wordt dus uitgegaan van evenwicht tussen het geadsorbeerde vrije metaal aan de vaste fase en de activiteit van de fractie vrij metaal in oplossing. Er zijn echter ook onderzoekers die suggereren dat niet alleen het vrije metaalion wordt geadsorbeerd, maar ook gecomplexeerde species als CuCl^+ en ZnOH^+ (bijvoorbeeld Farrah and Pickering, 1976; Koppelman and Dillard, 1977; en Papanicolau and Nobeli, 1977).

In de literatuur werd over het algemeen de totale concentratie metaal in oplossing gegeven. Omdat de aangemaakte Lotus-database alle bekende componenten in vaste en vloeibare fase van de schudproeven bevatte, was het mogelijk deze concentratie te corrigeren voor zoutsterkte en complexatie. Dit bood de gelegenheid om te kijken in hoeverre de beschrijving van de sorptie als functie van de bodemeigenschappen veranderde als de concentratie in oplossing werd omgerekend naar de activiteit van het vrije metaal in oplossing. Afgaande op de auteurs die stellen dat vooral het vrije metaal adsorbeert, werd verwacht dat dit zou leiden tot verbetering van deze beschrijving. Daarnaast is gekeken in hoeverre de kwaliteit van de beschrijving van sorptie als functie van bodemeigenschappen veranderde bij verwijdering van datapunten waarbij precipitatie een rol speelde - verwacht werd dat ook dit zou leiden tot een verbetering van de sorptiebeschrijving. Dit omdat er in dergelijke gevallen, waarbij precipitatie en sorptie tegelijkertijd optreden, sprake is van een complex systeem dat niet betrouwbaar te ontwarren is; verwijdering ervan zou resulteren in een meer eenduidige database (louter sorptiegevallen) met een beter verband tussen geadsorbeerde hoeveelheid en bodemeigenschappen. In de volgende paragraaf wordt ingegaan op de op de dataset uitgevoerde correcties en bewerkingen.

2.4. Datasetbewerkingen

Op de dataset is een aantal bewerkingen uitgevoerd. Deze bewerkingen betroffen het verwijderen van datapunten waarbij het oplosbaarheidsprodukt van metaalprecipitaten overschreden werden en de omrekening van de totale hoeveelheid metaal in oplossing naar de hoeveelheid vrij metaal in oplossing. Gekeken is of de bewerkingen effect hadden op de beschrijving van de sorptie als functie van de bodemeigenschappen; hierop wordt in paragraaf 2.5 en hoofdstuk 3 verder ingegaan. Voor beide bewerkingen is gebruik gemaakt van evenwichtsconstanten op basis van activiteiten. Het metaal in oplossing en de andere

aan het evenwicht deelnemende componenten in oplossing zijn dan ook uitgedrukt in *activiteiten*. In paragraaf 2.4.1 wordt ingegaan op de berekening van activiteiten. Vervolgens wordt in paragraaf 2.4.2 de berekening van de fractie vrij metaal in oplossing behandeld. In paragraaf 2.4.3 tenslotte, komt de verwijdering van datapunten waarin precipitatie het regulerende evenwichtsmechanisme is aan de orde.

2.4.1. Activiteitenberekening

De Lotus-database die verkregen is na het invoeren van gegevens uit de artikelen, bevat concentraties van zowel metaal als achtergrondelektrolyet in oplossing. Ionen gedragen zich niet ideaal in een oplossing. Omdat interactie plaatsvindt tussen de ionen is de feitelijke *activiteit* van ionen lager dan de concentratie. Om de activiteit te berekenen, moet de concentratie vermenigvuldigd worden met de activiteitscoëfficiënt:

$$a = f_i \cdot c_i \quad (2.1)$$

waarin a_i de activiteit van ion i (mg/l), c_i de concentratie van het ion i (mg/l) en f_i (dimensieloos) de activiteitscoëfficiënt van het ion is (ligt tussen 0 en 1, de activiteit is dus altijd kleiner of gelijk aan de concentratie). De activiteitscoëfficiënt is onder andere te berekenen uit de ionsterkte van de oplossing volgens Davies (Bolt en Bruggenwert, 1976):

$$\log f_i = -0.5z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (2.2)$$

waarin z_i de valentie van het ion en I de ionsterkte van de oplossing is. De ionsterkte wordt berekend uit:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m z_i^2 c_i \quad (2.3)$$

Op deze wijze kan uit de samenstelling van de evenwichtsoplossing de activiteit van de samenstellende ionen berekend worden.

In het navolgende zullen concentraties worden weergegeven met vierkante haken en activiteiten met ronde haken (bijvoorbeeld: de concentratie van Ca^{2+} wordt weergegeven als $[\text{Ca}^{2+}]$ en de activiteit als (Ca^{2+})).

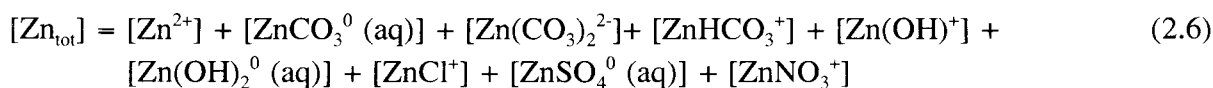
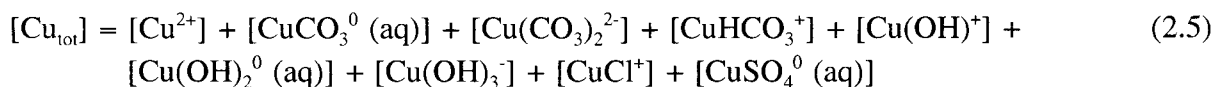
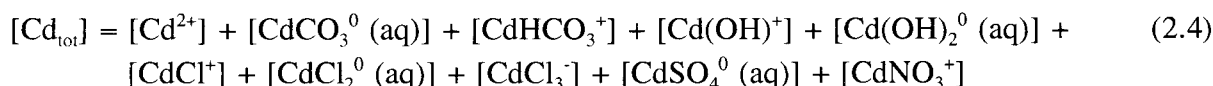
2.4.2. Berekening van de vrije metaal-activiteit

In figuur 2.4 (paragraaf 2.3) is de onderverdeling van de totale hoeveelheid metaal in oplossing gegeven. In deze paragraaf wordt besproken op welke manier de totale hoeveelheid metaal in oplossing wordt teruggerekend naar de vrije metaalactiviteit in oplossing. In paragraaf 2.4.2.1 wordt per metaal uitgelegd hoe de correctie voor anorganische complexatie is uitgevoerd. In paragraaf 2.4.2.2 wordt de correctie voor organische complexatie behandeld.

2.4.2.1 Correctie voor anorganische complexatie

Metaalionen in oplossing kunnen complexen vormen met anorganische anionen. Metalen in oplossing kunnen dus worden onderscheiden in een gecomplexeerde vorm en een vrije vorm. Om voor complexering met anorganische ionen te corrigeren, dienen de complexeringsreacties beschouwd te worden. Voor elk metaal is nagegaan welke anorganische complexeringsreacties van belang waren. Dit op basis van de in de dataset voorkomende soorten tegenionen en hun activiteiten. Vervolgens werd de activiteit van het vrije metaalion in oplossing berekend.

In de tabellen 2.1, 2.2 en 2.3 staan voor respectievelijk cadmium, koper en zink welke anorganische complexatie-evenwichten binnen de dataset van belang waren. De bijbehorende logK-waarden zijn gehaald uit de NIST Standard Reference Database 46 (1993). Ze zijn gebaseerd op de activiteiten van de componenten die meedoen in het evenwicht ($T = 25$ graden C; $p = 1$ atm). Met deze vergelijkingen kan worden berekend wat het aandeel van de metaal-complexen is ten opzichte van het vrije metaalion. De eerste stap in deze berekening is het opstellen van een massabalans voor elk metaal. Een massabalans wordt per definitie gegeven in concentraties. Voor respectievelijk cadmium, koper en zink zijn de massabalansen:



Tabel 2.1 *Relevante anorganische complexatie-evenwichten in de cadmium-dataset*

Reactie			log K
CdCl^+	\rightleftharpoons	$\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^-$	-1.98
$\text{CdCl}_2^0 (\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	-2.60
CdCl_3^-	\rightleftharpoons	$\text{Cd}^{2+} + 3\text{Cl}^-$	-2.399
$\text{CdCO}_3^0 (\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{Cd}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-5.399
CdHCO_3^+	\rightleftharpoons	$\text{Cd}^{2+} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^-$	-12.40
$\text{Cd}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	\rightleftharpoons	$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	10.08
$\text{CdSO}_4^0 (\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-2.46
CdNO_3^+	\rightleftharpoons	$\text{Cd}^{2+} + \text{NO}_3^-$	-0.50

Tabel 2.2 *Relevante anorganische complexatie-evenwichten in de koper-dataset*

Reactie			log K
CuCl^+	\rightleftharpoons	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$	-0.43
$\text{CuCO}_3^0 (\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-6.73
$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	-9.83
CuHCO_3^+	\rightleftharpoons	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^-$	-13.0
$\text{Cu}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	8.0
$\text{Cu}(\text{OH})_2^0 (\text{aq}) + 2\text{H}^+$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	13.68
$\text{Cu}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	26.89
$\text{CuSO}_4^0 (\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-2.31

Tabel 2.3 *Relevante anorganische complexatie-evenwichten in de zink-dataset*

Reactie			log K
ZnCl^+	\rightleftharpoons	$\text{Zn}^{2+} + \text{Cl}^-$	-0.43
$\text{ZnCO}_3^0 (\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-5.1
$\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	\rightleftharpoons	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	-9.63
ZnHCO_3^+	\rightleftharpoons	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-11.74
$\text{Zn}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	\rightleftharpoons	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	7.69
$\text{Zn}(\text{OH})_2^0 (\text{aq}) + 2\text{H}^+$	\rightleftharpoons	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	16.80
$\text{ZnSO}_4^0 (\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-2.33
ZnNO_3^+	\rightleftharpoons	$\text{Zn}^{2+} + \text{NO}_3^-$	-0.43

In alle gevallen is de linkerterm van de in vergelijkingen 2.4 t/m 2.6 weergegeven massabalans de totale concentratie metaal. Dit is de metaalconcentratie zoals die uit de beschouwde experimenten gehaald is; deze term is dus bekend. De activiteiten van de verschillende metaalspecies zijn onbekend. De tweede stap is daarom de concentraties van de separate species op basis van de complexatie-evenwichten gegeven in tabel 2.1, 2.2 en 2.3 om te schrijven naar vergelijkingen met de bekende variabelen pH, P_{CO_2} en elektrolyetactiviteiten en de vrije metaalactiviteit, zodat de activiteit van het vrije metaalion expliciet te berekenen is. Omdat de logK-waarden van de evenwichtreacties gebaseerd zijn op activiteiten wordt eerst de activiteit van het metaalspecies berekend, waarna deze gedeeld wordt door de activiteitscoëfficiënt. De derde stap tot slot is de aldus berekende concentraties van de metaalspecies in te vullen in de massabalans van het betreffende metaal, zodat de activiteit van het vrije metaal in oplossing berekend kan worden.

Deze werkwijze levert voor cadmium het volgende. Eerst wordt uit de evenwichtsreacties uit tabel 2.1 de concentratie van elk species als functie van vrije metaalactiviteit en pH, P_{CO_2} en elektrolyetactiviteiten berekend:

$$[CdCl^+] = \frac{(Cd^{2+}) * (Cl^-) * 10^{1.98}}{f_+} \quad (2.7)$$

$$[CdCl_2^0] = (Cd^{2+}) * (Cl^-)^2 * 10^{2.60} \quad (2.8)$$

$$[CdCl_3^-] = \frac{(Cd^{2+}) * (Cl^-)^3 * 10^{2.399}}{f_+} \quad (2.9)$$

$$[CdCO_3^0] = (CO_3^{2-}) * 10^{5.399} * (Cd^{2+}) \quad \text{met} \quad (CO_3^{2-}) = \frac{10^{-18.14} * P_{CO_2}}{(H^+)^2} \quad (2.10)$$

$$[CdHCO_3^+] = \frac{(Cd^{2+}) * 10^{-5.74} * P_{CO_2}}{f_+ * (H^+)} \quad (2.11)$$

$$[CdOH^+] = \frac{(Cd^{2+}) * 10^{-10.08}}{f_+ * (H^+)} \quad (2.12)$$

$$[CdSO_4^0] = (Cd^{2+}) * (SO_4^{2-}) * 10^{2.46} \quad (2.13)$$

$$[CdNO_3^+] = \frac{(Cd^{2+}) * (NO_3^-) * 10^{0.50}}{f_+} \quad (2.14)$$

Substitutie van vergelijking 2.7 tot en met 2.14 in de massabalans van cadmium (vergelijking 2.4) levert vergelijking 2.15. Uit deze vergelijking is de vrije activiteit van Cd^{2+} te berekenen, zoals weergegeven in vergelijking 2.16. Op dezelfde manier kunnen voor koper en zink de vrije metaalactiviteiten berekend worden, zie vergelijking 2.17, respectievelijk 2.18.

$$[Cd^{2+}] = (Cd^{2+}) * \left(\frac{1}{f_{2+}} + \frac{(Cl^-) * 10^{1.98}}{f_+} + (Cl^-)^2 * 10^{2.60} + \frac{(Cl^-)^3 * 10^{2.399}}{f_+} + \frac{P_{CO_2} * 10^{-12.741}}{(H^+)^2} + \frac{P_{CO_2} * 10^{-5.74}}{f_+ * (H^+)} + \frac{10^{-10.08}}{f_+ * (H^+)} + (SO_4^{2-}) * 10^{2.46} + \frac{(NO_3^-) * 10^{0.50}}{f_+} \right) \quad (2.15)$$

$$[Cd_{tot}] = \frac{[Cd_{tot}]}{\frac{1}{f_{2+}} + \frac{(Cl^-) * 10^{1.98}}{f_+} + (Cl^-)^2 * 10^{2.60} + \frac{(Cl^-)^3 * 10^{2.399}}{f_+} + \frac{P_{CO_2} * 10^{-12.741}}{(H^+)^2} + \frac{P_{CO_2} * 10^{-5.74}}{f_+ * (H^+)} + \frac{10^{-10.08}}{f_+ * (H^+)} + (SO_4^{2-}) * 10^{2.46} + \frac{(NO_3^-) * 10^{0.50}}{f_+}} \quad (2.16)$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{[Cu_{tot}]}{1 + \frac{(Cl^-) * 10^{0.43}}{f_+} + \frac{P_{CO_2} * 10^{-11.41}}{(H^+)^2} + \left(\frac{10^{-18.14} * P_{CO_2}}{(H^+)^2} + \frac{10^{9.83}}{f_{2+}} + \frac{P_{CO_2}}{f_+ * (H^+)} + \frac{10^{-8.0}}{f_+ * (H^+)} + \frac{10^{-13.68}}{(H^+)^2} + \frac{10^{-26.89}}{f_+ * (H^+)^3} + (SO_4^{2-}) * 10^{2.31} \right)} \quad (2.17)$$

$$[Zn^{2+}] = \frac{[Zn_{tot}]}{\frac{1}{f_{2+}} + \frac{(Cl^-) * 10^{0.43}}{f_+} + \frac{P_{CO_2} * 10^{-13.04}}{(H^+)^2} + \left(\frac{10^{-18.14} * P_{CO_2}}{(H^+)^2} + \frac{10^{9.63}}{f_{2+}} + \frac{P_{CO_2}}{f_+ * (H^+)} + \frac{10^{-6.40}}{f_+ * (H^+)} + \frac{10^{-7.69}}{f_+ * (H^+)} + \frac{10^{-16.80}}{(H^+)^2} + (SO_4^{2-}) * 10^{0.43} \right) + \frac{(NO_3^-) * 10^{0.40}}{f_+}} \quad (2.18)$$

Deze formules worden ingevoerd in een Lotus-database van elk metaal. Voor de CO₂-spanning tijdens een batch-experiment moet een aanname gedaan worden. Daar de duur van batch-experimenten doorgaans kort is (< 48 uur), wordt aangenomen dat de atmosferische CO₂-spanning (0.0003 bar) constant was tijdens de proeven. Verder zijn de pH, (SO₄²⁻), (NO₃⁻) en (Cl⁻) opgenomen in de database, zodat de activiteit van het vrije metaalion voor elk geval kan worden berekend.

Een aantal van anorganische complexatie-reacties zijn pH-afhankelijk (zie de tabellen 2.1, 2.2 en 2.3). De pH waar het hier om gaat is de pH van de schudoplossing in de evenwichtssituatie. Correctie voor anorganische complexatie kon dan ook alleen worden uitgevoerd voor de sorptiedata waarvan deze pH bekend was.

2.4.2.2. *Correctie voor organische complexatie*

Zware metalen in oplossing kunnen door in oplossing aanwezig opgeloste organische stof worden gecomplexeerd; er is naast anorganische complexatie dus ook sprake van organische complexatie van metalen in oplossing. Voor een zo nauwkeurig mogelijke berekening van de vrije metaal-activiteit moet de complexatie aan opgeloste organische stof betrokken worden in de berekeningen (Reinds *et al.*, 1994; Sanders, 1982).

In de gebruikte artikelen werd in geen enkel geval de opgeloste hoeveelheid organische stof in de sorptie-experimenten gemeten. Om toch voor de organische complexatie te kunnen corrigeren moest dus per sorptiepunt een schatting van de opgeloste hoeveelheid organische stof worden gemaakt. Dit is gebeurd op basis van een door De Vries en Leeters (1994) gevonden relatie tussen het organische stof-gehalte van de bodem en de concentratie organisch koolstof in oplossing (Dissolved Organic Carbon, DOC):

$$\log(DOC) = 1.629 + 0.38\log(OM) \quad [mgC\ l^{-1}] \quad (2.19)$$

waarin *OM* het organische stofgehalte (in gewichtsprocenten) van de bodem is. Deze vergelijking is gevonden door regressie uit te voeren op in situ gegevens van 150 Nederlandse bosbodems en 50 bosbodems met: a. pH(H₂O)-waarden tussen 3.6 en 7.8, b. organische stofgehalten tussen 0.2 en 10% en c. DOC-concentraties tussen 3 en 500 (mg l⁻¹). De vergelijking levert slechts een grove schatting (verklaarde variantie van ongeveer 40%) van de concentratie opgelost organische stof in het bodemvocht. Factoren naast het organisch stofgehalte die van invloed zijn op de hoeveelheid opgeloste organische stof, zoals pH, organische stofkwaliteit, vochtgehalte en zoutsterkte, zijn niet meegenomen in de bovenbeschreven vergelijking. Een eerste moeilijkheid bij het toepassen van bovenstaande vergelijking op de datasets met de sorptiegegevens van cadmium, koper en zink is dat deze datasets niet alleen bos- en duinbodems bevatten, maar een breed scala aan bodems, met grote variatie in fysische en chemische bodemeigenschappen. Bij toepassing van de vergelijking op deze datasets wordt daarom een extra fout (naast de onnauwkeurigheid van de formule zelf) geïntroduceerd bij de berekening van DOC en

daarmee ook bij de berekening van de fractie organisch gecomplexeerd metaal. Een andere belangrijke moeilijkheid is dat de vergelijking is afgeleid voor in situ situaties, dus van toepassing is op natuurlijke vochtgehalten. De in deze studie beschouwde sorptiedata van cadmium, koper en zink zijn bepaald in schudproeven met grond:vloeistof-ratio's die vele malen kleiner zijn dan in het veld. Ook dit beperkt de toepassing van de vergelijking op de sorptiedatasets.

Van de drie metalen die in deze studie bekeken zijn is koper het metaal dat de sterkste neiging heeft tot het vormen van complexen met opgeloste organische stof (Reinds *et al.*, 1994; Herms en Brümmer, 1978). Voor de metalen cadmium en zink speelt organische complexatie slechts onder extreme omstandigheden (pH-waarden groter dan 7, grote hoeveelheden opgeloste organische stof) een rol van betekenis. Daarom is alleen voor het metaal koper een correctie gemaakt voor de organische complexatie van opgelost metaal. Voor cadmium is geen organische complexatie-correctie uitgevoerd omdat de extreme omstandigheden waarin deze complexatie een rol speelt niet in de cadmium-dataset voorkwamen, zodat kon worden aangenomen dat alleen anorganische complexatie van opgelost cadmium voorkwam. In de zink-dataset zat wel een aantal sorptiepunten met hoge pH-waarden (>7). Toch is er ook voor zink geen correctie toegepast voor organische complexatie. Dit omdat de formule op basis waarvan de organische complexatie-correctie wordt toegepast niet is afgeleid voor deze hoge pH-waarden. Daardoor resulteert een zodanig grove schatting van de opgeloste hoeveelheid opgelost organische stof oplevert, dat de onnauwkeurigheid van de berekening van het vrije zink zeer groot zal zijn. Ook in de koper-dataset zat een aantal waarnemingen met hoge pH, waarvoor de gebruikte formule voor de relatie tussen OM en DOC dus in principe onnauwkeurig is. Er zijn echter twee belangrijke verschillen met de zink-dataset. Ten eerste is het aantal waarnemingen met hoge pH kleiner en ten tweede is voor koper de exacte concentratie DOC bij hoge pH's (>7) niet zo heel belangrijk, omdat het overgrote deel (>95%) van het in oplossing aanwezige koper bij deze hoge pH-waarden organisch gecomplexeerd bleek te zijn, zelfs bij de laagste schatting van DOC (waar verderop in deze pagina op wordt ingegaan). Dit als gevolg van de hoge affiniteit van koper voor complexvorming met organische stof.

Alleen voor het metaal koper is dus gecorrigeerd voor organische complexatie. Dit is gedaan voor twee verschillende scenario's voor DOC-berekening. Het eerste scenario (DOC-scenario I) gaat uit van een maximale DOC-concentratie. Dit is de concentratie die met vergelijking 2.19 gevonden wordt; uitgangspunt hierbij is dat de DOC in de evenwichtsoptelling dezelfde is als die van de bodemoplossing. Dit levert naar alle waarschijnlijkheid een overschatting op van de DOC (in het laboratorium wordt er immers nog vloeistof aan het bodemonster toegevoegd) en dus van de gecomplexeerde hoeveelheid koper. Door overschatting van DOC wordt een onderschatting van de vrije Cu^{2+} activiteit gemaakt.

Het tweede scenario (DOC-scenario II) gaat uit van een minimale DOC-concentratie. In een batch-experiment (schudproef) worden bodemonsters geschud met een oplossing. Dit gebeurt volgens een bepaalde grond:vloeistof-verhouding. Afhankelijk van deze

schudverhouding wordt de bodemoplossing verdund, waardoor de DOC-concentratie kleiner wordt. Als wordt aangenomen dat de bodem op veldcapaciteit (pF=2) bemonsterd is, kan deze verdunning worden berekend. Dit met de volgende vergelijking:

$$DOC_{batch\ opl.} = \frac{DOC_{bodem\ opl.} \cdot \theta \cdot sv}{\rho_b} \quad (2.20)$$

waarin θ het vochtgehalte van de bodem bij pF=2 [cm^3/cm^3], sv de schudverhouding [g bodem/g oplossing] en ρ_b de bulkdichtheid van de bodem is [g/cm^3].

De bulkdichtheid en het vochtgehalte bij veldcapaciteit zijn geschat aan de hand van het klei- en organische stof gehalte van de betreffende bodem. Dit is gebeurd met tabellen uit Wösten *et al.*, 1986. Een bodem met een organische stofgehalte van 1%, een watergehalte bij pF=2 van 0.3 en een bulkdichtheid van $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ heeft in situ volgens vergelijking 2.19 een DOC-concentratie van $43 \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$: dit is de DOC die wordt gebruikt in DOC-scenario I. Wordt van deze bodem een monster genomen en daaraan een oplossing toegevoegd in een schudverhouding van 0.05, dan levert dit een verdunning van een factor 100 volgens vergelijking 2.20: deze DOC wordt gebruikt in DOC-scenario II.

Na het schatten van de DOC-concentratie in oplossing volgens één van bovenstaande twee scenario's kon de organische complexatie van koper worden berekend. Complexatie van metalen aan organische stof vindt plaats aan de functionele groepen van de organische moleculen. Dit zijn groepen die protonen kunnen binden en afstaan. Voor de complexering van koper is de organische zuurgroep, RCOOH en het bijbehorende organische anion, RCOO^- , van belang. De relatie tussen organische stof en de organische anion concentratie kan als volgt worden aangenomen:



De concentratie organisch zuur kan worden berekend uit de volgende relatie:

$$RCOO_{tot} = m * DOC \quad [\mu\text{eq/l}] \quad (2.21)$$

waarin m een waarde heeft van $5.5 \mu\text{eq}/\text{mg C}$ (Reinds *et al.*, 1994).

Als het organische anion wordt voorgesteld door HUM^{2-} kan de complexering van koper aan organische stof met de volgende set reactievergelijkingen worden weergegeven (Reinds *et al.*, 1994):



Het aan organische stof gecomplexeerde koper kan worden weergegeven als:

$$Cu_{org.complex} = CuHUM + CuHHUM^+ \quad (2.26)$$

met:

$$(CuHUM) = (HUM^{2-}) \cdot (Cu^{2+}) \cdot 10^{10.0} \quad (2.27)$$

en

$$(CuHHUM^+) = (HHUM^-) \cdot (Cu^{2+}) \cdot 10^{3.9} \quad (2.28)$$

Aangezien ($HHUM^-$) en (HUM^{2-}) onbekend zijn, worden deze omgeschreven naar een vergelijking met DOC. Uitgangspunt hierbij is het feit dat de totale concentratie organische anionen gelijk is aan de som van HUM^{2-} , $HHUM^-$ en H_2HUM , wat, gecombineerd met vergelijking 2.21 kan worden genoteerd als:

$$RCOO_{tot} = (HUM^{2-}) + (HHUM^-) + (H_2HUM) = m \cdot DOC \quad (2.29)$$

Substitutie van vergelijking 2.22 en 2.23 in vergelijking 2.29 levert:

$$(HUM^{2-}) = \frac{m \cdot DOC}{1 + 10^{9.5} \cdot (H^+) + 10^{13.8} \cdot (H^+)^2} \quad (2.30)$$

waaruit volgt (substitutie van vergelijking 2.30 in vergelijking 2.27):

$$(CuHUM) = \frac{m \cdot DOC \cdot (Cu^{2+}) \cdot 10^{10.0}}{1 + 10^{9.5} \cdot (H^+) + 10^{13.8} \cdot (H^+)^2} \quad (2.31)$$

Voor de berekening van het andere gecomplexeerde species, $CuHHUM^+$, worden de vergelijkingen 2.22 en 2.30 gesubstitueerd in vergelijking 2.28:

$$(Cu_{HHUM}^{+}) = \frac{m \cdot DOC \cdot (Cu^{2+}) \cdot (H^{+}) \cdot 10^{13.4}}{1 + 10^{9.5} \cdot (H^{+}) + 10^{13.8} \cdot (H^{+})^2} \quad (2.32)$$

De organische complexatie-reacties zijn pH-afhankelijk. De pH waar het hier om gaat is de pH van de schudoplossing in de evenwichtssituatie. Correctie voor organische complexatie kon dan ook alleen worden uitgevoerd voor de sorptiedata waarvan deze pH bekend was.

2.4.2.3. *Berekening van de activiteit van vrij Cd, Cu en Zn in oplossing*

In paragraaf 2.4.2.2 is uitgelegd dat voor cadmium en zink geen correctie is uitgevoerd voor organische complexatie van het metaal in oplossing, maar alleen voor anorganische complexatie. De vrije activiteiten van deze metalen worden dan ook gegeven door respectievelijk vergelijking 2.16 en 2.18.

De vrije koperactiviteit in oplossing is berekend na correctie voor zowel anorganische als organische complexatie, waarbij de correctie voor organische complexatie volgens twee DOC-scenario's is uitgevoerd. De berekening van de vrije koperactiviteit in oplossing is gedaan door vergelijking 2.5 uit te breiden met de organische complexatie-evenwichten. Vereenvoudigd weergegeven wordt de vrije Cu^{2+} activiteit als volgt berekend:

$$[Cu^{2+}] = [Cu_{tot}] - [Cu_{anorg.complex}] - [Cu_{org.complex}] \quad (2.33)$$

2.4.3. pH in de batchoplossing in schudproeven met kalkhoudende bodems

In zowel de koperdataset als de zink-dataset zijn sorptieresultaten opgenomen die betrekking hebben op kalkhoudende bodems. In een aantal van deze proeven was de pH tijdens de instelling van het sorptie-evenwicht niet gereguleerd en na instelling van het evenwicht niet gemeten. Bij niet-kalkhoudende bodems zou dat leiden tot een onbekende pH in de evenwichtssituatie en daardoor tot verwijdering van de sorptiedata uit de dataset bij de correctie voor anorganische en, in geval van koper, organische complexatie, omdat voor het uitvoeren van deze correcties de pH in de eindoplossing bekend moet zijn (zie 2.4.2). Voor kalkhoudende bodems ligt dit anders, omdat kalk als pH-buffer dient. Als de schudproeven aan deze bodems met een calcium-houdend achtergrondelektrolyet waren uitgevoerd en er met lage metaalconcentraties was gewerkt, werd aangenomen dat de pH van de schudproeven constant was. Voor deze gevallen is de pH volgens twee scenario's berekend. In het eerste scenario (pH-scenario I) werd aangenomen dat de pH van de batchoplossing van de kalkhoudende bodems gelijk was aan de bodem-pH van deze bodems, welke in de meeste gevallen was bepaald. In het tweede scenario (pH-scenario II)

werd de pH in de batchoplossing van de kalkhoudende bodems berekend op basis van het calcië (CaCO₃)-evenwicht. Dit evenwicht wordt gegeven door:



Logaritmiseren levert:

$$-\log(\text{Ca}^{2+}) = -2 \log(\text{H}^+) - 9.79 + \log(P_{\text{CO}_2}) \quad (2.35)$$

Wordt aan dit evenwicht een concentratie x M Ca²⁺ toegevoegd in de vorm van achtergrondelektrolyet, dan zal er een concentratie y M Ca²⁺ uit oplossing verdwijnen in de vorm van calcië, wat gepaard gaat met het in oplossing komen van $2y$ M H⁺-ionen. Dit inpassen in het evenwicht levert:

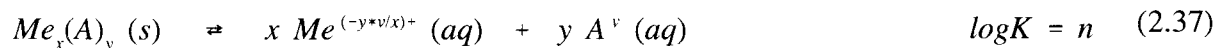
$$-\log(\text{Ca}^{2+}+x-y) = -2\log(\text{H}^++2y) - 9.79 + \log(P_{\text{CO}_2}) \quad (2.36)$$

Met behulp van deze formule kan worden berekend wat de pH is in kalkhoudende bodems als bij een bepaalde concentratie calciumhoudend achtergrondelektrolyet: de calciumactiviteit x is bekend, zodat y kan worden berekend en pH kan worden bepaald. Voor een achtergrondelektrolyet met [Ca²⁺]=0.005 M resulteert dit in pH=7.9, in geval [Ca²⁺]=0.01 M is pH=7.8 en voor [Ca²⁺]=0.05 M is pH=7.5.

Beide pH-scenario's zijn in de correcties voor anorganische en organische complexatie doorgerekend voor de zink- en de koperdataset.

2.4.4. Precipitatie

In hoofdstuk 2.5 is besproken dat sorptiedata waarin het oplosbaarheidsproduct van metaalprecipitaten wordt overschreden uit de dataset zijn verwijderd, omdat in deze gevallen niet te bepalen is wat de geadsorbeerde hoeveelheid metaal is, omdat er naast sorptie ook vastlegging van metaal via precipitatie plaatsvindt. Precipitatie-evenwichten kunnen in algemene vorm als volgt worden beschreven:

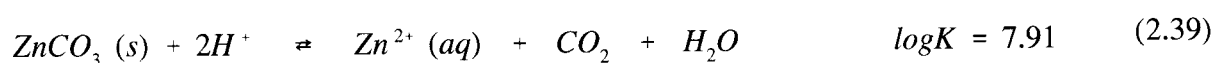
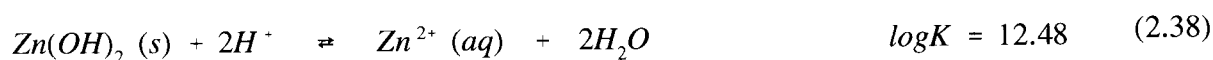


waar Me = metaalion

A = anion

v = valentie van het anion.

De waarde n voor $\log K$ kan worden ontleend aan een database. Het oplosbaarheidsproduct van het precipitaat is overschreden als $x \log(\text{Me}^{(-y \cdot v/x)}) + y \log(A^v) \geq n$. Het evenwicht is dus opgesteld voor de activiteit van het vrije metaalion in oplossing; berekening van oplosbaarheidsprodukten kan dus pas plaatsvinden nadat de totale metaalconcentratie in oplossing is gecorrigeerd voor organische en anorganische complexatie. Voor de drie datasets is gekeken of de oplosbaarheidsprodukten van relevante metaalprecipitaten werden overschreden in de opgenomen sorptie-experimenten. Alleen in de zink-dataset bleek zich een aantal gevallen te bevinden waarin dit gebeurde. Het betrof sorptiedata van kalkhoudende bodems, met hoge pH-waarden in de evenwichtsoptlossing. De relevante precipitatie-evenwichten in deze bodems waren:



De gevallen waarin $(\log(\text{Zn}^{2+}) + 2\text{pH}) \geq 12.48$ en/of $(\log(\text{Zn}^{2+}) + \log P_{\text{CO}_2} + 2\text{pH}) \geq 7.91$ werden uit de dataset verwijderd.

2.5. Statistische analyse

Met het statistische pakket MINITAB (Release 8) is regressie uitgevoerd op de sorptiegegevens in de verschillende databases. Uitgangspunt van de regressie is de Freundlich-adsorptievergelijking, die in algemene vorm wordt beschreven met:

$$Q = K_f \cdot c^n \quad (2.40)$$

- Q = geadsorbeerde hoeveelheid metaal op massabasis (mg kg^{-1})
- c = hoeveelheid metaal in oplossing (mg l^{-1})
- K_f = Freundlich-adsorptiecoëfficiënt ($\text{mg}^{(1-n)} \text{l}^n \text{kg}^{-1}$)
- n = Freundlich-adsorptieexponent

De Freundlich-adsorptiecoëfficiënt K_f is een maat voor de affiniteit van het oppervlak voor sorptie van het metaal, de Freundlich-adsorptieexponent n is een maat voor de lineariteit van sorptie. Doordat bodems in sorptie-eigenschappen verschillen wordt per bodem een andere Freundlich-vergelijking gevonden voor een bepaald metaal. Het doel van deze studie is om een algemene Freundlich-vergelijking te vinden die toepasbaar is op een groot aantal bodems, dat wil zeggen op bodems die aanzienlijke verschillen in sorptie-eigenschappen vertonen. Dit wordt gedaan door in de Freundlich-vergelijking, meer precies: in de Freundlich- K_f , de bodemeigenschappen die het sorptiegedrag van bodems bepalen in te bouwen. De Freundlich-vergelijking komt er dan als volgt uit te zien:

$$Q = a * CEC^{a_1} * (H^+)^{a_2} * \dots * c^n \quad (2.41)$$

CEC = Cation Exchange Capacity (meq kg⁻¹)

(H⁺) = activiteit van H⁺-ionen in de bodemoplossing (mol l⁻¹)

a = constante

a₁ = constante die het effect op sorptie van CEC-verschillen verdisconteert

a₂ = constante die het effect op sorptie van (H⁺)-verschillen verdisconteert

Logaritmiseren van deze vergelijking levert de volgende lineaire vergelijking:

$$\log\{Q\} = a_0 + a_1 \log\{CEC\} - a_2 pH + \dots + n \log\{c\} \quad (2.42)$$

$$a_0 = \log a$$

Regressie heeft als doel afwijkingen tussen geobserveerde log(Q) (log(Q) uit de database) en gefitte log(Q) te minimaliseren. Drie termen kunnen worden gebruikt om de variatie van de afhankelijke variabele uit te drukken:

1 *Total sum of squares (SST) van log(Q):*

$$SS_T = \sum_{i=1}^n (\log Q)_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n (\log Q)_i \right)^2}{n} = \sum_{i=1}^n ((\log Q)_i - (\overline{\log Q}))^2 \quad (2.43)$$

met n aantal waarnemingen.

Deze maat, gedeeld door $(n-1)$, geeft de variantie van log(Q):

$$s^2 = \frac{SS_T}{n-1} = \frac{n \sum_{i=1}^n (\log Q)_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n (\log Q)_i \right)^2}{n(n-1)} \quad (2.44)$$

2 *Sum of squares due to regression (SSR):*

$$SS_R = \sum_{i=1}^n (\log Q_i^\wedge)^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n (\log Q_i^\wedge) \right)^2}{n} = \sum_{i=1}^n \left((\log Q_i^\wedge) - (\overline{\log Q}) \right)^2 \quad (2.45)$$

waarin $\log Q_i^\wedge$ de voorspelde waarde van $\log Q_i$ is.

De laatste vergelijking impliceert dat de geschatte waarden van $\log Q_i^\wedge$ dezelfde gemiddelde als de originele waarden heeft. De sum of squares van deze geschatte $\log Q_i^\wedge$ geeft een maat voor de variatie van de regressielijn rond het gemiddelde. Als $\log Q_i^\wedge$ en $\log Q_i$ voor alle waarnemingen hetzelfde zijn zullen de sum of squares uit (37) en (39) hetzelfde zijn. Zo niet, dan zal de SS_R kleiner zijn en zal er een 'overschot' aan variatie zijn, de zogenaamde *sum of squares due to deviations* (SS_D):

$$SS_D = SS_T - SS_R \Rightarrow \sum_{i=1}^n \left((\log Q_i^\wedge) - (\log Q_i) \right)^2 \quad (2.46)$$

3 Goodness-of-fit van de regressie-lijn:

$$R^2 = \frac{SS_R}{SS_T} \quad (2.47)$$

2.6. Toegepaste procedure

Regressie op de datasets is uitgevoerd volgens de lineaire vergelijking zoals weergegeven in vergelijking 2.42. In de regressie is $\log\{Q\}$ als de te verklaren variabele (de afhankelijke) genomen en zijn als verklarende variabelen (onafhankelijken), naast de hoeveelheid metaal in oplossing, bodemeigenschappen als CEC, organische stofgehalte, kleigehalte, pH van de evenwichtsooplossing, etc. gebruikt. De regressie levert als regressiecoëfficiënten a_0, a_1, a_2, \dots en Freundlich-n. Alle afzonderlijke adsorptiepunten zijn hierbij als onafhankelijke waarnemingen beschouwd. Dit is in principe niet juist, omdat de waarnemingen behorend bij één adsorptieisotherm ook als afhankelijke waarnemingen kunnen worden beschouwd. Een alternatieve aanpak is beschreven in Reinds et al. (1994). In deze aanpak wordt eerst een Freundlich coëfficiënt (Kf) gefit en vervolgens worden de Kf-waarden gefit met de bodemkarakteristieken. In deze benadering wordt echter geen rekening gehouden met de kwaliteit van de verschillende gefitte Kf-waarden, weergegeven door de R^2 , en met het aantal waarnemingen per experiment.

De regressie op elke dataset is in stappen uitgevoerd, waarbij in elke volgende stap telkens één extra onafhankelijke werd toegevoegd. De stapsgewijze opbouw van de regressies verliep als volgt: eerst werd gekeken in hoeverre de geadsorbeerde hoeveelheid

metaal werd beschreven door de hoeveelheid metaal in oplossing, vervolgens werd de invloed van het adsorberende vermogen van de bodem meegenomen in de regressie, tot slot werd het effect van de samenstelling van de evenwichtsooplossing meegenomen in de vorm van de pH van de evenwichtsooplossing en de hoeveelheid calcium in oplossing. Voor wat betreft het adsorberend vermogen van de bodem is uitgegaan van drie benaderingen. In de eerste benadering werd uitgegaan van de CEC, in de tweede benadering van het organische stofgehalte en het kleigehalte en in de derde benadering werd CEC tezamen met het organische stofgehalte en het kleigehalte in de regressievergelijking opgenomen. De CEC is een maat voor de hoeveelheid sorptieplaatsen van de bodem en is daarmee een rechtstreekse maat voor het adsorberende vermogen van de bodem. In de tweede benadering wordt aangenomen dat organische stof en klei de belangrijkste factoren zijn die het adsorberend vermogen van de bodem bepalen. In de derde benadering worden organische stof en klei meegenomen als wegingsfactor bij de karakterisering van de totale hoeveelheid bindingsplaatsen van de bodem. Zowel klei als organische stof zullen bijdragen aan de CEC van de bodem. De CEC is een maat voor de gemiddelde bindingssterkte van een bodem. Als nu de klei- of organische stofbindingssites een lagere bindingssterkte hebben dan de gemiddelde bindingssterkte zal dit in deze benadering worden verdisconteerd (gewogen) door de regressiecoëfficiënt van klei of organische stof een negatieve waarde te geven. Is de bindingsterkte van de klei of organische stofbindingssites groter dan de gemiddelde bindingssterkte, dan is de regressiecoëfficiënt positief.

Per metaal was een aantal datasets voorhanden. Voor cadmium waren dat:

1. de dataset met de ruwe, ongecorrigeerde data ('concentraties van de metaal ionen').
2. de dataset met de voor zoutsterkte gecorrigeerde data ('activiteiten van de metaal ionen')
3. de dataset gecorrigeerd voor anorganische complexatie (activiteit van het vrije metaal ion).

Voor koper:

1. de ongecorrigeerde dataset met pH-scenario I
2. de ongecorrigeerde dataset met pH-scenario II
3. de voor zoutsterkte gecorrigeerde dataset met pH-scenario I
4. de voor zoutsterkte gecorrigeerde dataset met pH-scenario II
5. de dataset gecorrigeerd voor anorganische complexatie volgens pH-scenario I
6. de dataset gecorrigeerd voor anorganische complexatie volgens pH-scenario II
7. de dataset gecorrigeerd voor zowel anorganische als organische complexatie volgens pH-scenario I en DOC-scenario I
8. de dataset gecorrigeerd voor zowel anorganische als organische complexatie volgens pH-scenario I en DOC-scenario II
9. de dataset gecorrigeerd voor zowel anorganische als organische complexatie volgens pH-scenario II en DOC-scenario I

10. de dataset gecorrigeerd voor zowel anorganische als organische complexatie volgens pH-scenario II en DOC-scenario II

En voor zink:

1. de ongecorrigeerde dataset met pH-scenario I
2. de ongecorrigeerde dataset met pH-scenario II
3. de voor zoutsterkte gecorrigeerde dataset met pH-scenario I
4. de voor zoutsterkte gecorrigeerde dataset met pH-scenario II
5. de dataset gecorrigeerd voor anorganische complexatie volgens pH-scenario I
6. de dataset gecorrigeerd voor anorganische complexatie volgens pH-scenario II
7. de dataset gecorrigeerd voor precipitatie volgens pH-scenario I
8. de dataset gecorrigeerd voor precipitatie volgens pH-scenario II

Met:

- pH-scenario I: In de dataset is de batchoplossings-pH van de kalkhoudende bodems aangenomen pH gelijkgesteld aan de bodem-pH.
- pH-scenario II: In de dataset is de batchoplossings-pH van de kalkhoudende bodems berekend op basis van het calcietevenwicht (zie paragraaf 2.4.3).
- DOC-scenario I: Correctie voor organische complexatie is gemaakt op basis van de aanname dat $\text{DOC}(\text{veld}) = \text{DOC}(\text{schudproef})$ (zie paragraaf 2.4.2.2).
- DOC-scenario II: Correctie voor organische complexatie is gemaakt op basis van de aanname dat de DOC in het veld in de schudproef wordt verdund zonder dat er nalevering van opgeloste organische stof plaatsvindt (zie paragraaf 2.4.2.2).

Op elk van de bovenstaande datasets is regressie uitgevoerd op de hierboven beschreven manier. Er is voor gekozen op alle datasets regressie uit te voeren om te kijken wat het effect van de verschillende correcties is op de regressie-resultaten. Voor cadmium en zink staat de stapsgewijze opbouw van de regressie weergegeven in de tabel 2.4. De regressie-opbouw van koper verschilde van die van zink en cadmium omdat er in de dataset een toevallige hoge correlatie bestond tussen de calciumconcentratie- en activiteit enerzijds en de schudverhouding anderzijds. De opbouw van de koperregressie staat gegeven in tabel 2.5.

Tabel 2.4 *Opbouw van de regressies op de datasets van cadmium en zink (met Cd als voorbeeld)*

	CEC	organische stof en klei	CEC, organische stof en klei
stap 1	$\log(\text{Cd})$	$\log(\text{Cd})$	$\log(\text{Cd})$
stap 2	$\log(\text{Cd}) \log\{\text{CEC}\}$	$\log(\text{Cd}) \log\{\text{klei}\}$	$\log(\text{Cd}) \log\{\text{CEC}\} \log\{\text{klei}\}$
stap 3	$\log(\text{Cd}) \log\{\text{CEC}\} \text{pH}$	$\log(\text{Cd}) \log\{\text{OC}\}$	$\log(\text{Cd}) \log\{\text{CEC}\} \log\{\text{OC}\}$
stap 4	$\log(\text{Cd}) \log\{\text{CEC}\} \text{pH} \log(\text{Ca})$	$\log(\text{Cd}) \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\}$	$\log(\text{Cd}) \log\{\text{CEC}\} \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\}$
stap 5		$\log(\text{Cd}) \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\} \text{pH}$	$\log(\text{Cd}) \log\{\text{CEC}\} \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\} \text{pH}$
stap 6		$\log(\text{Cd}) \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\} \text{pH} \log(\text{Ca})$	$\log(\text{Cd}) \log\{\text{CEC}\} \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\} \text{pH} \log(\text{Ca})$

Tabel 2.5 *Opbouw van de regressies op de koper-datasets*

	CEC	organische stof en klei	CEC, organische stof en klei
stap 1	$\log(\text{Cu})$	$\log(\text{Cu})$	$\log(\text{Cu})$
stap 2	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{CEC}\}$	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{klei}\}$	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{CEC}\} \log\{\text{klei}\}$
stap 3	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{CEC}\} \text{pH}$	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{OC}\}$	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{CEC}\} \log\{\text{OC}\}$
stap 4	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{CEC}\} \text{pH} \log(\text{Ca})$	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\}$	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{CEC}\} \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\}$
stap 5	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{CEC}\} \text{pH} \log\{\text{SV}\}$	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\} \text{pH}$	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{CEC}\} \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\} \text{pH}$
stap 6	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{CEC}\} \text{pH} \log\{\text{SV}\} \log(\text{Ca})$	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\} \text{pH} \log(\text{Ca})$	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{CEC}\} \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\} \text{pH} \log(\text{Ca})$
stap 7		$\log(\text{Cu}) \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\} \text{pH} \log\{\text{SV}\}$	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{CEC}\} \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\} \text{pH} \log\{\text{SV}\}$
stap 8		$\log(\text{Cu}) \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\} \text{pH} \log\{\text{SV}\} \log(\text{Ca})$	$\log(\text{Cu}) \log\{\text{CEC}\} \log\{\text{klei}\} \log\{\text{OC}\} \text{pH} \log\{\text{SV}\} \log(\text{Ca})$

Voor zowel cadmium, koper als zink geldt dat bij regressie op de dataset met de ruwe, ongecorrigeerde data niet de calcium-activiteit, maar de calciumconcentratie is meegenomen in de regressievergelijking. Dit omdat ook de hoeveelheid metaal in oplossing als concentratie in de vergelijking wordt meegenomen voor deze datasets.

Het feit dat veel bodems in de datasets incompleet waren voor wat betreft de voor het sorptiegedrag van belang geachte bodem- en experiment-parameters, bemoeilijkte de vergelijking van de regressieresultaten van verschillende sets van onafhankelijken. Sorptiedata die één of meer van de opgegeven onafhankelijken misten, werden namelijk niet meegenomen in de regressieprocedure, met als gevolg dat bij verschillende sets van onafhankelijken verschillende sets van sorptiedata in de regressieprocedure werden betrokken. In de gehanteerde methode van stapsgewijze opbouw van de set van

onafhankelijken speelde dan ook de vraag in hoeverre de bij toevoeging van een extra onafhankelijke variabele optredende toename in de kwaliteit van de fit het gevolg was van de verklarende kracht van de extra toegevoegde onafhankelijke en in hoeverre van het weggooien van data die een slechte invloed op de kwaliteit van de vorige fit hadden.

In deze studie wordt de voor het aantal waarnemingen gecorrigeerde Goodness-of-fit (R_{adj}^2) gebruikt als maat voor de kwaliteit van de fit. Dit omdat het aantal gevallen dat wordt meegenomen in de regressieprocedure verschilt per regressiestap. Verbetering van de fit als gevolg van het weggooien van slechte waarnemingen kan worden beoordeeld met de t-ratio die voor elke afhankelijke berekend wordt. De t-ratio is een maat voor de verklarende kracht van de onafhankelijke. Onderlinge vergelijking van de t-ratio's van de onafhankelijken in een bepaalde regressiestap leert in welke mate de verschillende onafhankelijken bijdragen aan de totale verklaarde variantie R_{adj}^2 . Als dus een afhankelijke wordt toegevoegd die een lage t-ratio blijkt te hebben, terwijl de kwaliteit van de fit sterk toeneemt, dan is er sprake van een effect van weggegooid data. De t-ratio hangt samen met de p-waarde die voor elke onafhankelijke wordt gedefinieerd. De p-waarde is een maat voor de kans dat de bijdrage van de betreffende onafhankelijke aan de totale verklaarde variantie berust op toeval. Hoe lager dus de t-waarde, des te hoger de p-waarde van een onafhankelijke. Bij een p-waarde hoger dan 0.05 wordt aangenomen dat de bijdrage van de onafhankelijke aan de totale verklaarde variantie berust op toeval en is het gevonden regressiemodel als geheel niet significant.

Op basis van de regressies op de totale dataset wordt voor elk metaal het "beste model" geselecteerd. Dit houdt in dat wordt gekeken welke set van onafhankelijken de sorptie het best beschrijft. Selectie van deze set vindt plaats op basis van R_{adj}^2 en het aantal waarnemingen dat in het model wordt meegenomen: een hoge verklaarde variantie heeft dus niet altijd de voorkeur op een wat lagere verklaarde variantie, zeker niet als de t-waarden van de extra onafhankelijken laag zijn en de hogere R_{adj}^2 dus deels valt terug te voeren op een effect van weggegooid data. Op de waarnemingen die in het beste model zijn meegenomen (opgenomen in de "beste model dataset") wordt regressie wederom in stapsgewijze vorm uitgevoerd. Deze regressie heeft in principe dezelfde opbouw als hierboven gegeven staat, met dat verschil dat de regressievergelijking niet verder wordt uitgebouwd nadat alle onafhankelijken van het beste model in de regressievergelijking zijn opgenomen. Deze manier van werken laat het pure effect van het toevoegen van een extra variabele op de kwaliteit van de fit zien; "puur", omdat er geen enkel effect van het weggooien van data is, van de sorptiedata die worden meegenomen in het beste model zijn immers alle in het beste model opgenomen onafhankelijken bekend.

3. RESULTATEN EN DISCUSSIE

In dit hoofdstuk worden de belangrijkste resultaten volgens de in hoofdstuk 2 beschreven werkwijze gepresenteerd en bediscussieerd. De opbouw van dit hoofdstuk is als volgt. In de paragrafen 3.1, 3.2 en 3.3 worden eerst de regressieresultaten van respectievelijk cadmium, koper en zink gepresenteerd. In paragraaf 3.4 wordt vervolgens ingegaan op de betekenis van de gevonden regressiecoëfficiënten in termen van sorptiemechanismen. Daarna komt in paragraaf 3.5 de betrouwbaarheid van de regressiemodellen aan de orde. In paragraaf 3.6 worden de huidige partitie-aannames ten behoeve van normstelling vergeleken met de in deze studie gevonden partitiemodellen. Tot slot worden in paragraaf 3.7 de gevonden partitiemodellen toegepast op meetdata uit het veld.

Wat betreft de presentatie van de regressieresultaten in de paragrafen 3.1, 3.2 en 3.3 het volgende. In hoofdstuk 2 is de stapsgewijze opbouw van de gehanteerde regressiemethode beschreven en is aan de orde gekomen hoe deze is toegepast op de verschillende gegenereerde datasets. De volledige set van resultaten die uit deze werkwijze is voortgekomen is opgenomen in de bijlagen IV (cadmium), V (koper) en VI (zink), opgenomen in een separaat rapport. In de paragrafen 3.1, 3.2 en 3.3 worden telkens de beste modellen (zie paragraaf 2.5) die uit deze werkwijze is voortgekomen gepresenteerd en wordt ter illustratie voor één dataset stapsgewijze regressie van het beste model gedemonstreerd.

In paragraaf 2.4.3 en 2.5 is aangegeven dat er in de koper- en zinkregressies twee verschillende pH-scenario's zijn doorgerekend. In het eerste pH-scenario (pH-scenario I) is voor de kalkhoudende bodems in de dataset waarmee schudproeven met calcium-houdend achtergrond elektrolyet en bij lage koperconcentraties zijn uitgevoerd, aangenomen dat de pH van de bodem gelijk is aan de pH van de evenwichtsbatchoplossing. In het tweede pH-scenario (pH-scenario II) werd voor deze bodems aangenomen dat de pH in de eindoplossing werd gereguleerd door het calcietevenwicht en is deze pH opgenomen in de dataset. De regressieresultaten van beide pH-scenario's bleken voor zowel koper als zink maar weinig van elkaar te verschillen. Om deze reden worden voor beide metalen dan ook alleen de resultaten van het eerste pH-scenario (pH-scenario I) gepresenteerd.

3.1 Cadmium

In deze paragraaf worden de regressievergelijkingen voor cadmium gepresenteerd, voor de volgende drie datasets (zie ook paragraaf 2.5):

1. De dataset met ruwe, ongecorrigeerde literatuurbedata. Cadmium en calcium in oplossing zijn hierin als concentratie opgenomen en er is geen rekening gehouden met speciatie ('concentraties').
2. De dataset met de voor ionsterkte gecorrigeerde data. Cadmium en calcium in

oplossing zijn hierin als activiteiten opgenomen, zonder dat er speciatie-berekeningen zijn uitgevoerd ('activiteiten').

3. De dataset met de voor anorganische complexatie gecorrigeerde data. Cadmium is hierin opgenomen als de activiteit vrij metaal (Cd^{2+}) in oplossing en calcium als activiteit ('activiteit van het vrije metaal-ion').

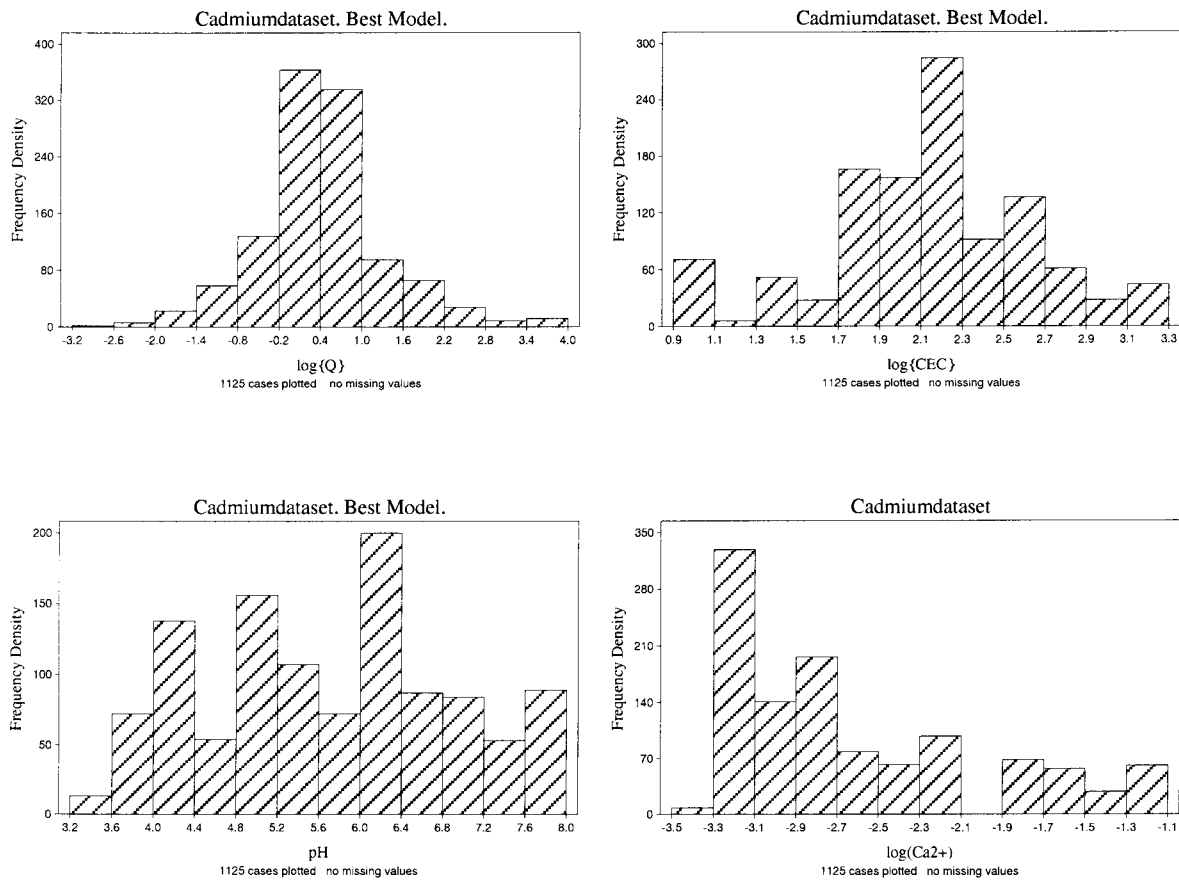
In de bijlage I zijn de kansverdelingen van de gebruikte parameters in de vorm van staafdiagrammen weergegeven, voor de drie verschillende datasets.

Na uitvoering van de in paragraaf 2.5 beschreven regressies werd als beste model geselecteerd het model waarin $\log(Q)$ wordt beschreven als functie van $\log\{\text{Cd}\}$, $\log\{\text{CEC}\}$, pH van de batchoplossing, $\log(\text{Ca})$ en de regressieconstante. Dit vanwege de hoge verklaarde variantie die met deze set van variabelen bereikt werd en het hoge aantal waarnemingen dat in de regressie wordt meegenomen met deze set van variabelen. Er bleken 1125 datapunten te zijn met bekende CEC, pH van de batch-oplossing en calciumconcentratie in oplossing. Deze sorptiepunten vormen samen de "beste model dataset". In tabel 3.1 staat het aantal auteurs (artikelen), het aantal bodems en het aantal sorptiepunten dat in deze dataset is vertegenwoordigd weergegeven.

Tabel 3.1 *Kort kwalitatief overzicht van de verscheidenheid aan auteurs en bodems in de cadmium-best-model-dataset.*

Aantal artikelen	Aantal bodems	Aantal sorptiepunten
12	43	1125

De figuren 3.1 tot en met 3.4 geven een idee van de spreiding van Q , CEC, pH en Ca in de beste model datasets van cadmium. Dit in de vorm van een histogram voor $\log\{Q\}$ (figuur 3.1), $\log\{\text{CEC}\}$ (figuur 3.2), pH (figuur 3.3) en $\log(\text{Ca}^{2+})$ (figuur 3.4). De histogrammen van de andere, niet in de beste modellen voorkomende bodem- en experimentkarakteristieken zijn opgenomen in bijlage I. Hierin zijn tevens de histogrammen van de totale dataset (de cadmium-dataset inclusief de punten met onbekende waarden van één of meer in de beste modellen opgenomen bodem- en experimentkarakteristieken) en van de dataset gecorrigeerd voor anorganische complexatie (punten met bekende pH) opgenomen.



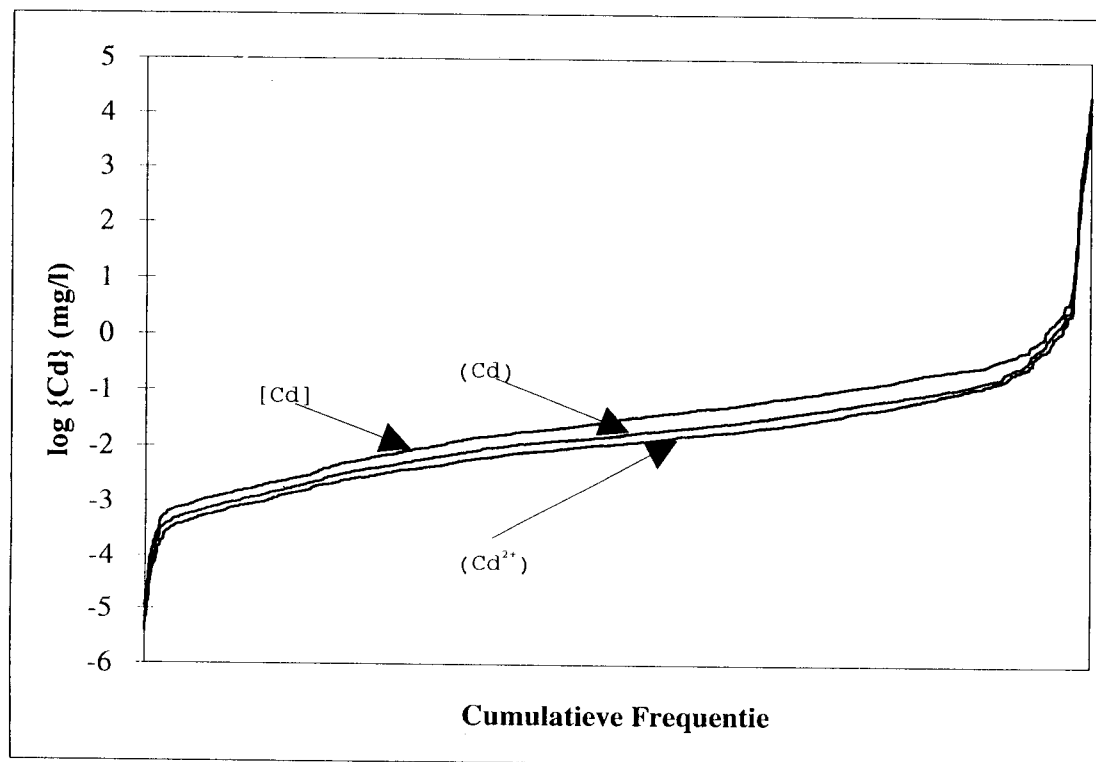
Figuur 3.1 tot en met 3.4 Histogrammen van $\log\{Q\}$, $\log\{CEC\}$, pH en $\log(Ca^{2+})$ in de beste modeldatasets van cadmium ($N=1125$).

De beste modellen van de drie datasets zijn weergegeven in tabel 3.2. Correctie voor ionsterkte en anorganische complexatie blijkt praktisch geen effect te hebben op de verklaarde variantie. De waarde van de verschillende regressiecoëfficiënten verandert enigszins na correctie voor ionsterkte en na correctie voor anorganische complexatie. Opvallend is met name de relatief sterke verandering van de regressiecoëfficiënt van $\log\{Ca\}$ na beide correcties.

Tabel 3.2 Resultaten van de Cadmiumregressies.

			const.	log[Cd]	log(Cd)	log(Cd ²⁺)	log{CEC}	pH	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
concentratie	coëff.		-3.22	0.870			0.629	0.445	-0.471		78.1	1125
	st. dev.		0.0968	0.0144			0.0279	0.0122	0.0194			
	t-ratio		-33.29	60.47			22.55	36.38	-24.26			
activiteit	coëff.		-2.95		0.874		0.642	0.444		-0.398	78.4	1125
	st. dev.		0.0999		0.0144		0.0278	0.0121		0.0220		
	t-ratio		-29.55		60.88		23.10	36.59		-18.07		
activiteit vrij ion (na corr. anorg. compl.)	coëff.		-2.62			0.854	0.659	0.438		-0.301	79.2	1125
	st. dev.		0.0968			0.0137	0.0274	0.0119		0.0214		
	t-ratio		-27.10			62.35	24.10	36.94		-14.06		

Figuur 3.5 demonstreert het effect van de bewerkingen op cadmium in oplossing. Dit in de vorm van een frequentiediagram voor de 1125 sorptiedata in de cadmium-datasets. In de figuur zijn opgenomen de totale cadmiumconcentraties, de cadmiumactiviteit (na correctie voor ionsterkte) en de vrije cadmiumactiviteit (na correctie voor anorganische complexatie).



Figuur 3.5 *Frequentiediagram van $\log\{Cd\}$ in de beste model datasets van cadmium (1125 sorptiepunten).*

De interpretatie van een punt (x,y) in het diagram is, dat zich in de dataset x punten met een $\log\{Cd\}$ -waarde kleiner dan y bevinden. De figuur laat zien dat de cadmiumactiviteit (correctie voor ionsterkte) enigszins verschilt van de totale cadmiumconcentratie in oplossing (factor 2). De relatief grote verandering in de regressiecoëfficiënt van $\log\{Ca\}$ bij correctie voor ionsterkte hangt samen met het feit dat een groot deel van de proeven waarvan de data zijn opgenomen in deze dataset zijn uitgevoerd met $CaCl_2$ als achtergrondelektrolyet. Verschillen in ionsterkte in deze dataset hangen als gevolg hiervan samen met verschillen in $\log\{Ca\}$: een hoge ionsterkte gaat samen met een hoge calciumconcentratie. Zowel ionsterkte als calciumconcurrentie beïnvloeden de cadmiumsorptie negatief: verhoging van de ionsterkte leidt, evenals verhoging van de calciumconcentratie, tot lagere cadmiumsorptie. De negatieve regressiecoëfficiënt van $\log[Ca]$ uit het dataset 1 verdisconteert zowel het negatieve concurrentie-effect van calcium als het negatieve ionsterkte-effect op cadmiumsorptie. In dataset 2 is het cadmium

in oplossing gecorrigeerd voor ionsterkte. Het effect van ionsterkte op cadmiumsorptie wordt bij regressie op deze dataset dan ook niet meer verdisconteerd in de regressiecoëfficiënt van $\log\{\text{Ca}\}$. Deze is dan ook minder negatief dan voor dataset 1 het geval is. Bovendien neemt de t-ratio van $\log(\text{Ca})$ af (ten opzichte van die van $\log\{\text{CEC}\}$ en pH), wat betekent dat de bijdrage van $\log(\text{Ca})$ aan de verklaarde variantie afneemt. Dit is logisch gezien het feit dat het effect van ionsterkte op sorptie niet meer in de regressiecoëfficiënt van $\log(\text{Ca})$ wordt verdisconteerd nadat cadmium in oplossing als activiteit in plaats van als concentratie in de regressie wordt meegenomen.

Correctie voor anorganische complexatie leidt tot verdere geringe verandering in de regressiecoëfficiënten. Wederom verandert de regressiecoëfficiënt van $\log(\text{Ca})$ relatief sterk. Ook dit is te verklaren uit het feit dat een groot deel van de proeven waarvan de data in deze dataset zijn opgenomen uitgevoerd zijn met CaCl_2 als achtergrondelektrolyet. Verschillen in Ca-concentraties gaan gepaard met verschillen in Cl-concentraties en daarmee met verschillen in mate van cadmiumcomplexatie met chloride. Correctie voor complexatie wordt gedaan vanuit de aanname dat alleen vrij cadmium geadsorbeerd kan worden aan de vaste fase (zie paragraaf 2.3). Hiervan uitgaande heeft complexvorming een negatief effect op cadmiumsorptie. Alleen de fractie vrij cadmium en dus niet de gecomplexeerd cadmium in oplossing, doet mee aan het sorptie-evenwicht. Complexatie van vrij cadmium in oplossing leidt dan ook tot desorptie van geadsorbeerd cadmium. In de dataset gaan hogere calciumconcentraties samen met hogere Cl-concentraties en dus met hogere concentraties gecomplexeerd cadmium. In de regressiecoëfficiënt van $\log(\text{Ca})$ gevonden bij regressie op dataset 2 zit daarom niet alleen het negatieve concurrentie-effect van calcium op cadmiumsorptie verwerkt, maar ook het negatieve effect van complexatie van cadmium met chloride. Voor dit laatste effect is in dataset 3 gecorrigeerd, waardoor de regressiecoëfficiënt van $\log(\text{Ca})$ die bij regressie op deze dataset gevonden wordt minder negatief is dan die bij regressie op dataset 2. Ook nu neemt weer de t-ratio van $\log(\text{Ca})$ af ten opzichte van die van $\log\{\text{CEC}\}$ en pH; de bijdrage van $\log(\text{Ca})$ aan de verklaarde variantie wordt kleiner. Dit is logisch omdat na correctie van het cadmium in oplossing voor anorganische complexatie, het effect van deze complexatie niet meer in de regressiecoëfficiënt van $\log(\text{Ca})$ wordt verwerkt.

In tabel 3.3 staat de stapsgewijze regressie op de beste model dataset van cadmium gegeven. Dit voor de dataset waarop correctie voor anorganische complexatie is toegepast. Met name het toevoegen van pH aan de regressievergelijking in stap 3 blijkt een grote verbetering van de fit tot gevolg te hebben, wat op basis van de hoge t-ratio van pH uiteraard ook verwacht mocht worden. Opname van $\log(\text{Ca}^{2+})$ in de regressievergelijking leidt tot verdere toename van de verklaarde variantie tot ongeveer 80%.

Tabel 3.3 *Stapsgewijze regressie op de beste modeldataset van cadmium met correctie voor anorganische complexatie.*

		const.	$\log(\text{Cd}^{2+})$	$\log\{\text{CEC}\}$	pH	$\log(\text{Ca}^{2+})$	R_{adj}^2	N
stap 1	coëff.	1.48	0.559				39.6	1125
	st. dev.	0.0445	0.0206					
	t-ratio	33.25	27.15					
stap 2	coëff.	0.254	0.620	0.631			49.4	1125
	st. dev.	0.0922	0.0193	0.0426				
	t-ratio	2.75	32.16	14.83				
stap 3	coëff.	-1.92	0.831	0.659	0.444		75.5	1125
	st. dev.	0.0898	0.0148	0.0297	0.0129			
	t-ratio	-21.73	56.37	22.24	34.55			
stap 4	coëff.	-2.62	0.854	0.659	0.438	-0.301	79.2	1125
	st. dev.	0.0968	0.0137	0.0274	0.0119	0.0214		
	t-ratio	-27.10	62.35	24.10	36.94	-14.06		

3.2 Koper

In deze paragraaf worden de regressievergelijkingen voor koper gepresenteerd. Dit voor de volgende koper-datasets (zie paragraaf 2.5), elke dataset overeenkomend met een bepaalde toegepaste bewerking op de totale koperconcentratie in oplossing:

1. De dataset met ruwe, ongecorrigeerde literatuurbedata met pH-scenario I.
Koper en calcium in oplossing zijn hierin als concentratie opgenomen en er is geen rekening gehouden met speciatie.
2. De dataset met de voor ionsterkte gecorrigeerde data met pH-scenario I.
Koper en calcium in oplossing zijn hierin als activiteiten opgenomen, zonder dat er speciatieberekeningen zijn uitgevoerd.
3. De dataset met voor anorganische complexatie gecorrigeerde data op basis van pH-scenario I.
Koper is hierin opgenomen als de activiteit van het vrije metaal (Cu^{2+}) in oplossing en calcium als de activiteit van het calciumion (Ca^{2+}).
4. De dataset met voor zowel organische als anorganische complexatie gecorrigeerde data, waarbij de correctie voor organische complexatie plaatsvond op basis van de

DOC-overschattingsvariant (DOC-scenario I: zie paragraaf 2.4.2.2) volgens pH-scenario I.

Koper is hierin opgenomen als de activiteit vrij metaal (Cu^{2+}) in oplossing en calcium als de activiteit van het calciumion (Ca^{2+})

5. De dataset met voor zowel organische als anorganische complexatie gecorrigeerde data, waarbij de correctie voor organische complexatie plaatsvond op basis van de DOC-verdunningsvariant (DOC-scenario II: zie paragraaf 2.4.2.2) op basis van pH-scenario I.

Ook in deze datasets is koper opgenomen als de activiteit van het vrije metaalion (Cu^{2+}) in oplossing en calcium als de activiteit van het Ca^{2+} -ion.

In de bijlage II zijn de kansverdelingen van de gebruikte parameters in de vorm van staafdiagrammen weergegeven, voor de vijf verschillende datasets.

Na uitvoering van de in paragraaf 2.5 beschreven regressies werd per dataset het beste model geselecteerd. Voor dataset 1 tot en met 4 was dit het model waarin $\log\{Q\}$ wordt beschreven als functie van $\log\{\text{Cu}\}$, $\log\{\text{CEC}\}$, pH van de batchoplossing, $\log\{\text{SV}\}$ en de regressieconstante en voor de dataset 5 het model waarin $\log\{Q\}$ als functie van $\log\{\text{Cu}\}$, $\log\{\text{CEC}\}$ en pH van de batchoplossing wordt beschreven. Met de genoemde sets van variabelen werd een groot aantal sorptiepunten meegenomen in de regressie en werd een hoge verklaarde variantie bereikt. De schudverhouding bleek in de regressie op de datasets 1 tot en met 4 een hoge verklarende werking te hebben: het opnemen van de schudverhouding in de regressievergelijking bleek de verklaarde variantie sterk te verhogen. Om deze reden is deze variabele opgenomen in de beste modellen van deze datasets. In dataset 5 was het expliciet opnemen van de schudverhouding niet nodig om tot een hoge verklaarde variantie te komen. Bovendien bleek het niet-meenemen van de schudverhouding in de regressievergelijking vaak te leiden tot niet-significante modellen (zie bijlage V). Op de rol van de schudverhouding in de regressievergelijking wordt verderop in deze paragraaf nader ingegaan.

In dataset 1 tot en met 3 bleken zich 408 en in dataset 4 en 5 386 sorptiepunten met bekende CEC, pH en schudverhouding te bevinden. Deze sorptiepunten vormen de "beste model dataset" van de betreffende correcties; uit elk van de hierbovengenoemde vijf datasets is dus een dataset gedestilleerd waarin voor elk sorptiepunt de bodem- en experimentparameters die in het beste model zijn opgenomen bekend zijn. Er bestaat een verschil tussen het aantal sorptiepunten in de beste model datasets van de datasets 1 tot en met 3 (408 punten) en die van de dataset 4 (386 punten), terwijl in het beste model van elk van deze correcties dezelfde parameters zijn opgenomen. De oorzaak van dit verschil is dat voor de correctie voor organische complexatie, die in dataset 4 is toegepast, het organische stofgehalte van de bodem voor elk sorptiepunt bekend moet zijn (zie paragraaf 2.4.2.2). Voor sorptiepunten met onbekend organische stofgehalte kon correctie voor organische complexatie niet plaatsvinden, zodat deze punten niet zijn opgenomen in dataset 4. Het verschil tussen de beste model datasets wordt dan ook gevormd door punten met onbekend organische stofgehalte. De beste model datasets van dataset 4 en 5 bevatten dezelfde sorptiepunten, terwijl het beste model van dataset 4 één parameter meer bevat

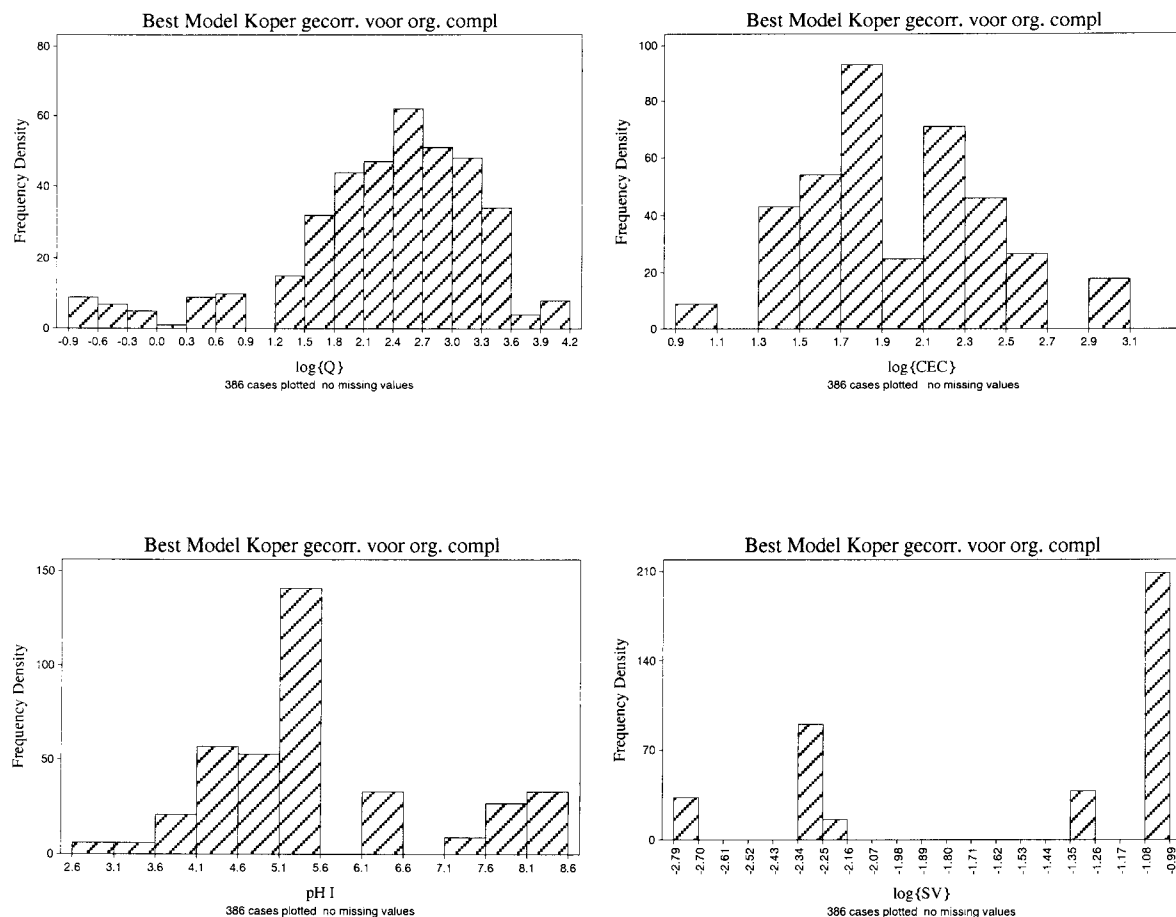
dan dat van dataset 5, namelijk de schudverhouding (SV). De verklaring hiervoor is dat ook in het beste model van dataset 5 het effect van de schudverhouding in de regressie wordt meegenomen, alleen gebeurt dit in tegenstelling tot het beste model van dataset 4a en 4b niet expliciet maar impliciet. De in dataset 5 toegepaste correctie voor organische complexatie maakt namelijk gebruik van de schudverhouding (zie paragraaf 2.4.2.2). Punten met onbekende schudverhouding konden daarom niet met deze methode voor organische complexatie worden gecorrigeerd en zijn niet opgenomen in dataset 5. In het beste model van dataset 4 is de schudverhouding als variabele opgenomen, zodat zich ook in de beste model dataset van dataset 4 alleen sorptiepunten met bekende schudverhouding bevinden. Omdat verder dezelfde parameters zijn opgenomen in de beste modellen van datasets 4 en 5, bevatten de beste model datasets van de correcties uitgevoerd in de datasets 4 en 5 dezelfde sorptiedata.

In tabel 3.4 staat het aantal auteurs (artikelen), het aantal bodems en het aantal sorptiepunten dat in de verschillende beste model datasets is vertegenwoordigd weergegeven.

Tabel 3.4 *Kort kwalitatief overzicht van de verscheidenheid aan auteurs en bodems in de verschillende koper-best-model-datasets*

Beste model Datasets	Aantal artikelen	Aantal bodems	Aantal sorptiepunten
1, 2 en 3	10	40	408
4 en 5	9	37	386

De figuren 3.6 tot en met 3.9 geven een idee van de spreiding van Q, CEC, pH en SV in de beste model dataset van koper-datasets 4 en 5 (386 punten). Dit in de vorm van een histogram voor $\log\{Q\}$ (figuur 3.6), $\log\{CEC\}$ (figuur 3.7), pH (figuur 3.8) en $\log(SV)$ (figuur 3.9). De histogrammen van de andere, niet in de beste modellen voorkomende bodem- en experimentkarakteristieken zijn opgenomen in bijlage II. Hierin zijn tevens de histogrammen van de totale dataset (de koperdataset inclusief de punten met onbekende waarden voor één of meer in de beste modellen opgenomen bodem- en experimentkarakteristieken), van de datasets gecorrigeerd voor anorganische complexatie (punten met bekende pH) en gecorrigeerd voor zowel anorganische als organische complexatie opgenomen, alsmede die van de beste model datasets van dataset 1 tot en met 4.



Figuur 3.6 tot en met 3.9 Histogrammen van $\log\{Q\}$, $\log\{CEC\}$, pH en $\log\{SV\}$ in de beste modeldataset van koper met correctie voor anorganische en organische complexatie (dataset 4 en 5: $N=386$).

De beste modellen van de vijf koper-datasets zijn weergegeven in tabel 3.5. De volgende punten vallen op in deze tabel:

1. Correctie voor alleen ionsterkte leidt, ten opzichte van de ruwe dataset zonder correcties, praktisch niet tot verandering in verklaarde variantie, noch in verandering van de waarden van de verschillende regressiecoëfficiënten.

Dit punt is te verklaren met behulp van figuur 3.10. Dit frequentiediagram van koper in oplossing in de verschillende datasets, laat zien dat de koperactiviteit (correctie voor ionsterkte) weinig verschilt van de totale koperconcentratie in oplossing. Hierdoor zijn de verklaarde varianties en de regressiecoëfficiënten van het regressiemodel van totale koperconcentratie en die van de koperactiviteit ongeveer aan elkaar gelijk.

Tabel 3.5 Resultaten van de Koperregressies.

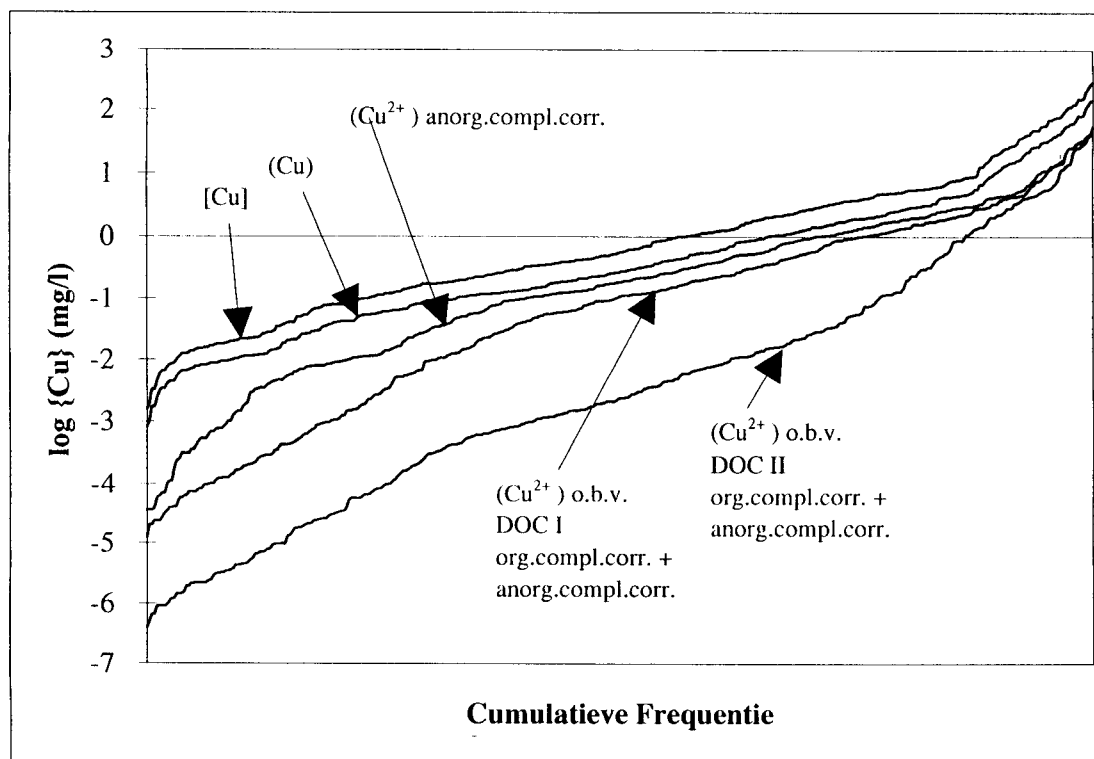
		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	pH	log{SV} **	R _{adj} ²	N
concentratie	coëff.	-0.775	0.567			0.445	0.225	-0.625	68.5	408
	st. dev.	0.24499	0.0257			0.0437	0.0234	0.0467		
	t-ratio	-3.10	22.10			5.99	9.41	-13.37		
activiteit	coëff.	-0.604		0.572		0.428	0.229	-0.632	69.0	408
	st. dev.	0.2476		0.0255		0.0736	0.0238	0.0463		
	t-ratio	-2.44		22.40		5.82	9.64	-13.66		
activiteit vrij ion I *	coëff.	-2.15			0.598	0.403	0.564	-0.608	64.0	408
	st. dev.	0.2819			0.0308	0.0793	0.0324	0.0504		
	t-ratio	-7.64			19.41	5.09	17.42	-12.06		
activiteit vrij ion II *	coëff.	-1.93			0.487	0.434	0.680	-0.451	64.4	386
	st. dev.	0.2868			0.0255	0.0809	0.0371	0.0523		
	t-ratio	-6.74			19.12	5.37	18.33	-8.63		
activiteit vrij ion III	coëff.	-2.83			0.733	0.861	0.744		65.2	386
	st. dev.	0.2992			0.0275	0.0799	0.0352			
	t-ratio	-9.45			26.66	10.78	21.12			

* activiteit vrij ion I : berekend op basis van alleen anorganische complexatie

activiteit vrij ion II : berekend op basis van anorganische én organische complexatie, de laatste m.b.v. DOC-scenario I (zie paragraaf 2.4.2.2 en 2.5)

activiteit vrij ion III : berekend op basis van anorganische én organische complexatie, de laatste m.b.v. DOC-scenario II (zie paragraaf 2.4.2.2 en 2.5)

** SV = schudverhouding = gewichtsratio vaste fase/vloeibare fase



Figuur 3.10 Frequentiediagram van $\log\{Cu\}$ van de 386 sorptiepunten van de beste model datasets 4 en 5. Toelichting op de legenda: $\log\{Cu1\}=\log[Cu]$, $\log\{Cu2\}=\log(Cu)$, $\log\{Cu3\}=\log(Cu^{2+})$ na correctie voor anorganische complexatie, $\log\{Cu4\}=\log(Cu^{2+})$ na correctie voor zowel anorganische als organische complexatie o.b.v. DOC-scenario I, en $\log\{Cu5\}=\log(Cu^{2+})$ na correctie voor zowel anorganische als organische complexatie o.b.v. DOC-scenario II.

2. Verdere correctie voor anorganische complexatie leidt tot verlaging van de verklaarde variantie met enkele procenten en tot grote verandering van de regressiecoëfficiënten van pH en de regressieconstante, terwijl de andere regressiecoëfficiënten in veel mindere mate veranderen.

Uit figuur 3.10 blijkt dat correctie voor anorganische complexatie grote invloed heeft op (Cu) in oplossing. Ten opzichte van de totale koperconcentratie en de koperactiviteit neemt met name het aandeel van zeer lage (Cu) 's ($< 10^{-3}$ (mg l⁻¹)) sterk toe als de totale koperconcentratie wordt gecorrigeerd voor anorganische complexatie. Het grote verschil in (Cu) tussen dataset 1 en 2 enerzijds en dataset 3 anderzijds, verklaart het verschil in regressiecoëfficiënten van de beste modellen van deze datasets. Ondanks het feit dat de correctie voor anorganische complexatie een groot effect heeft op (Cu) in oplossing, verandert de verklaarde variantie maar weinig, wat op zich een opmerkelijk resultaat is.

3. Correctie voor zowel organische als anorganische complexatie leidt, ten opzichte van correctie voor alleen anorganische complexatie, tot sterke verandering van de regressiecoëfficiënten. De verklaarde variantie daarentegen blijft ongeveer gelijk.

Uit figuur 3.10 blijkt dat correctie voor zowel anorganische als organische complexatie een groot effect heeft op {Cu} in oplossing. Het aandeel van zeer lage {Cu}'s is voor deze correctie nog weer aanzienlijk groter dan voor de correctie voor alleen anorganische complexatie. Dit geldt met name voor DOC-scenario I, maar ook voor DOC-scenario II. Deze grote veranderingen zijn de oorzaak voor de sterke veranderingen in regressiecoëfficiënten ten opzichte van die van de andere modellen.

Het feit dat de verklaarde variantie na correctie voor anorganische en organische complexatie maar licht daalt ten opzichte van de verklaarde variantie gevonden voor de dataset met de ruwe, ongecorrigeerde koperconcentratie en de dataset met voor ionsterkte gecorrigeerde koperactiviteit, is om twee redenen opmerkelijk. Ten eerste leidt correctie voor organische en anorganische complexatie tot een aanzienlijke verandering van {Cu} in oplossing, zoals blijkt uit figuur 3.10. Ten tweede zijn de aannames met betrekking tot DOC, op basis waarvan de correctie voor organische complexatie heeft plaatsgevonden, vrij grof. (zie paragraaf 2.4.2.2).

4. De regressiecoëfficiënt van pH neemt toe als er voor anorganische complexatie wordt gecorrigeerd (ten opzichte van geen correctie en correctie voor alleen ionsterkte) en neemt nog verder toe bij correctie voor zowel anorganische als organische complexatie.

Dit punt kan worden verklaard uit de combinatie van twee effecten van pH op de geadsorbeerde hoeveelheid koper en de hoeveelheid koper in oplossing. Ten eerste zal bij toenemende pH de totale hoeveelheid koper in oplossing afnemen als gevolg van a. de afnemende concurrentie van H⁺-ionen om sorptieplaatsen en b. toename van de negatieve lading van het reactieve deel van de vaste fase wat leidt tot toenemende kopersorptie. Bodems met hoge pH zullen dus neigen naar lagere koperconcentraties in oplossing.

Omdat de CEC's die zijn opgenomen in de dataset over het algemeen bij gebufferde pH gemeten zijn, is dit effect van pH op CEC (en daarmee op de totale koperconcentratie in oplossing) niet in de regressievergelijkingen verdisconteerd. Het tweede effect van pH op de totale concentratie koper in oplossing verloopt via de pH-afhankelijke organische en anorganische complexatiereacties. Toename van de pH leidt er in dit geval toe dat de totale koperconcentratie in oplossing toeneemt en dus dat de kopersorptie afneemt. Dit op basis van de aanname dat van de totale koperconcentratie in oplossing hoofdzakelijk de vrije koperfractie geadsorbeerd wordt (zie ook paragraaf 2.3). Toename van de pH leidt tot afname van de vrije koperactiviteit in oplossing (zie paragraaf 2.4.2.1 voor de anorganische complexatiereacties en paragraaf 2.4.2.2 voor de organische complexatiereacties) als de totale koperconcentratie in oplossing hetzelfde blijft. Omdat er sprake is van evenwicht tussen het geadsorbeerde koper en de vrije koperactiviteit wordt de door pH-

toename veroorzaakte afname van vrij koper in oplossing (deels) gecompenseerd door het in oplossing gaan van geadsorbeerd koper. De geadsorbeerde hoeveelheid koper neemt, het hierboven besproken pH-effect op kopersorptie negerend, hierbij dus af en de totale concentratie koper in oplossing neemt toe. Uiteindelijk stelt zich een nieuw evenwicht in, aangepast aan de hogere pH-waarde, met een lagere hoeveelheid geadsorbeerd koper, een lagere vrije koperactiviteit in oplossing in evenwicht met het geadsorbeerde koper en een hogere totale koperconcentratie in oplossing. Toename van pH leidt in dit geval dus tot afnemende kopersorptie. Dit effect wordt bij de correctie voor anorganische en organische complexatie verdisconteerd.

Bovenstaande twee punten laten een tegengesteld effect van pH op de kopersorptie: het eerste zal leiden tot toename van de kopersorptie met toenemende pH, het tweede tot afname. Het uiteindelijke effect dat pH-verandering heeft op kopersorptie is het netto-effect van beide tegengestelde effecten. Gezien de positieve regressiecoëfficiënt van pH is het eerste effect in alle gevallen groter dan het tweede. Bij correctie voor complexatie, zowel organische als anorganische, wordt het tweede effect verdisconteerd in de berekening van de activiteit van het vrije koperion in oplossing. Het effect van het eerste punt ondervindt daarom na correctie voor complexatie geen tegenwerking meer van dat van het tweede punt, zodat de regressiecoëfficiënt van pH toeneemt: een hogere pH leidt tot een relatief grotere toename van Q . Correctie voor anorganische complexatie leverde in het geval van cadmium geen hogere waarde van de regressiecoëfficiënt van pH op (zie paragraaf 3.1). Blijkbaar was het effect van de pH-afhankelijke complexatiereacties op de sorptie van cadmium dusdanig klein, dat verdiscontering hiervoor in de berekening van de activiteit van het vrije cadmiumion niet leidde tot het sterker naar voren komen van het andere, tegengestelde pH-effect op de sorptie van cadmium.

5. De schudverhouding in de beste modellen waarin deze parameter als verklarende variabele is meegenomen levert een belangrijke bijdrage aan de verklaarde variantie, wat blijkt uit de hoge t -ratio van $\log\{SV\}$ in deze regressiemodellen.

Dit punt kan verklaard worden door het effect dat schudverhouding heeft op de hoeveelheid DOC in oplossing bij schudproeven. In Elzinga (1994) werd voor twee verzuurde bosbodems gevonden dat in de pH-range 3 - 4.5 verhoging van de schudverhouding van 0.05 naar 0.2 (factor 4) leidt tot verhoging van DOC in oplossing met een factor 3. In figuur 3.9 is de verdeling van de schudverhouding in de beste modellen datasets in histogramvorm weergegeven. In de datasets blijken sterk verschillende schudverhoudingen voor te komen: het verschil tussen de hoogste en de laagste voorkomende schudverhouding bedraagt ongeveer een factor 100 (het minimum is ongeveer 0.001, het maximum ongeveer 0.1). Dergelijke verschillen zullen grote invloed op de hoeveelheid DOC in oplossing hebben gehad en daarmee, vanwege de hoge affiniteit van koper voor complexvorming met organische stof, een grote invloed op de hoeveelheid organisch gecomplexeerd

koper in oplossing. Het feit dat de schudverhouding een belangrijke verklarende factor binnen de regressievergelijking blijkt te zijn is dus te verklaren uit het effect van schudverhouding op DOC. Het feit dat de regressiecoëfficiënt van $\log\{SV\}$ een negatieve waarde heeft in alle beste modellen waarin deze variabele is opgenomen spoort met deze verklaring: een hogere schudverhouding, dus een grotere hoeveelheid vaste fase ten opzichte van de hoeveelheid vloeibare fase, leidt tot een hogere DOC en daarmee tot een grotere hoeveelheid door organische complexering in oplossing gehouden toegevoegd metaal en dus tot een lagere hoeveelheid geadsorbeerd koper.

6. De regressiecoëfficiënten van de beste modellen van dataset 4 en 5, beide gecorrigeerd voor zowel anorganische en organische complexering, wijken sterk van elkaar af.

In de beste modellen van de datasets 1 tot en met 4 wordt het effect van de schudverhouding op de sorptie expliciet meegenomen; het is één van de verklarende variabelen binnen de regressievergelijking. In het beste model van dataset 5 daarentegen wordt het effect van schudverhouding impliciet meegenomen in het model: de schudverhouding wordt gebruikt bij de berekening van DOC en heeft daarmee effect op de uiteindelijk berekende activiteit van het vrije koper in oplossing (zie paragraaf 2.4.2.2). Het feit dat in de in dataset 5 toegepaste methode van correctie voor organische correctie de invloed van de schudverhouding wordt meegenomen in de berekening van de vrije koperactiviteit en bij de in dataset 4 toegepaste methode niet, is waarschijnlijk de verklaring voor de in punt 6 geconstateerde grote verschillen in waarden van de regressiecoëfficiënten die voor de beste modellen van beide correcties worden gevonden. In de methode van correctie voor organische complexatie die is toegepast in dataset 5 werkt de invloed van schudverhouding op DOC op dezelfde manier door als in Elzinga (1994) is gevonden: een hogere schudverhouding gaat gepaard met een hogere DOC en daarmee tot een grotere fractie organisch gecomplexeerd koper en dus een kleinere fractie vrij koper in oplossing onder overigens gelijkblijvende omstandigheden. De met deze methode berekende DOC levert waarschijnlijk een onderschatting van de werkelijke hoeveelheid DOC in de schudproeven omdat i) het effect van de schudverhouding op DOC lineair ($\Delta DOC / \Delta sv = -1$) wordt gesteld, terwijl in Elzinga (1994) een relatie van $\Delta DOC / \Delta sv = -0.75$ vindt en ii) het onwaarschijnlijk is dat er geen nalevering van DOC plaatsvindt in de schudproeven (zie 2.4.2.2). Het mechanisme dat ten grondslag ligt aan de invloed van schudverhouding op de sorptie komt echter wel in de methode tot uitdrukking. De andere methodes waarmee getracht wordt de activiteit van het vrije koper in oplossing te berekenen, toegepast in de datasets 1 tot en met 4, nemen het effect van de schudverhouding niet mee in de berekening van de vrije metaalactiviteit. Daarmee levert de methode toegepast in dataset 5 de beste, zij het nog steeds grove, benadering van de vrije koperactiviteit in oplossing. De grofheid van de benadering wordt veroorzaakt door:

i. De grove schatting van de hoeveelheid DOC in het poriënwater, waarin

alleen gebruik wordt gemaakt van het organisch stofgehalte van de bodem en eveneens relevante factoren als pH, ionsterkte van de bodemoplossing en kwaliteit van de organische stof niet worden meegenomen (zie 2.4.2.2). Bovendien is de organische stof-DOC-relatie uitsluitend gebaseerd op data van Nederlandse bosgronden.

- ii. De aanname dat de hoeveelheid DOC aanwezig in het poriënwater van het bodemmonster verdund wordt en de uiteindelijke DOC-concentratie in de batchoplossing bepaalt, waardoor verdere nalevering van DOC verwaarloosd wordt.

In tabel 3.6 staat de stapsgewijze regressie op de beste model dataset van koper gegeven. Dit voor de dataset waarop correctie voor zowel anorganische als organische complexatie is uitgevoerd, de laatste op basis van DOC-scenario II (verduunningsvariant). Met name opvallend is de sterke toename van R^2 bij opname van pH in de regressievergelijking in de laatste regressiestap.

Ter illustratie van het belang van de schudverhouding in de andere datasets is in tabel 3.7 de stapsgewijze regressie op de beste model dataset van dataset 2 (correctie voor alleen ionsterkte) weergegeven. Opname van alleen $\log(\text{Cu})$, $\log\{\text{CEC}\}$ en pH in de regressievergelijking resulteert in een niet-significant model. Wordt vervolgens als extra variabele $\log\{\text{SV}\}$ opgenomen, dan neemt de verklaarde variantie sterk toe en is het model significant.

Tabel 3.6 *Stapsgewijze regressie op de beste modeldataset van koper met correctie voor anorganische en organische complexatie volgens DOC-scenario II.*

		const.	$\log(\text{Cu}^{2+})$	$\log\{\text{CEC}\}$	pH	R_{adj}^2	N
stap 1	coëff.	2.71	0.315			24.8	386
	st dev.	0.0571	0.0279				
	t-ratio	47.55	11.30				
stap 2	coëff.	2.49	0.313	0.099		24.7*	386
	st. dev.	0.2371	0.0280	0.1049			
	t-ratio	10.52	11.21	0.95*			
stap 3	coëff.	-2.83	0.733	0.861	0.744	65.2	386
	st. dev.	0.2992	0.0275	0.0799	0.0352		
	t-ratio	-9.45	26.66	10.78	21.12		

variabele en model zijn niet-significant

Tabel 3.7 *Stapsgewijze regressie op de beste modeldataset van koper met correctie voor ionsterkte.*

		const.	log(Cu)	log{CEC}	pH	log{SV}	R_{adj}^2	N
stap 1	coëff.	2.60	0.613				47.8	408
	st dev.	0.0407	0.0137					
	t-ratio	63.88	19.32					
stap 2	coëff.	1.69	0.627	0.424			50.7	408
	st. dev.	0.1851	0.0310	0.0846				
	t-ratio	9.15	20.27	5.01				
stap 3	coëff.	0.307	0.654	0.622	0.173		54.8*	408
	st. dev.	0.2880	0.0300	0.0873	0.0283			
	t-ratio	1.07*	21.83	7.13	6.11			
stap 4	coëff.	-0.604	0.572	0.428	0.229	-0.632	69.0	408
	st. dev.	0.2476	0.0255	0.0736	0.0238	0.0463		
	t-ratio	-2.44	22.40	5.82	9.64	-13.66		

* variabele en model zijn niet-significant

3.3. Zink

In deze paragraaf worden de regressieresultaten van zink gepresenteerd. Dit voor de volgende vier zinkdatasets (zie ook paragraaf 2.5), met in elke dataset een andere correctie voor de hoeveelheid zink overeenkomend met een bepaalde correctie:

1. De dataset met ruwe, ongecorrigeerde literatuurbedata met pH-scenario I.
Zink en calcium in oplossing zijn hierin als concentratie opgenomen en er is geen speciatieonderscheid gemaakt.
2. De dataset met de voor ionsterkte gecorrigeerde data met pH-scenario I.
Zink en calcium in oplossing zijn hierin als activiteiten opgenomen, zonder dat er speciatieberekeningen zijn uitgevoerd.
3. De dataset met voor anorganische complexatie gecorrigeerde data op basis van pH-scenario I.
Zink is hierin opgenomen als de activiteit vrij metaal (Zn^{2+}) in oplossing en calcium als activiteit.
4. De dataset waaruit datapunten waarbij de oplosbaarheidsproducten van één of meer zinkprecipitaten werden overschreden zijn verwijderd op basis van

pH-scenario I.

Zink in oplossing is in deze dataset opgenomen als de vrije zinkactiviteit gecorrigeerd voor anorganische complexatie, calcium in oplossing is opgenomen als activiteit van het calciumion.

In de bijlage III zijn de kansverdelingen van de gebruikte parameters in de vorm van staafdiagrammen weergegeven, voor de vier verschillende datasets.

Na uitvoering van de in paragraaf 2.5 beschreven regressies werd per dataset het beste model geselecteerd. In tabel 3.8 staat het aantal auteurs (artikelen), het aantal bodems en het aantal sorptiepunten dat in de verschillende beste model datasets is vertegenwoordigd weergegeven.

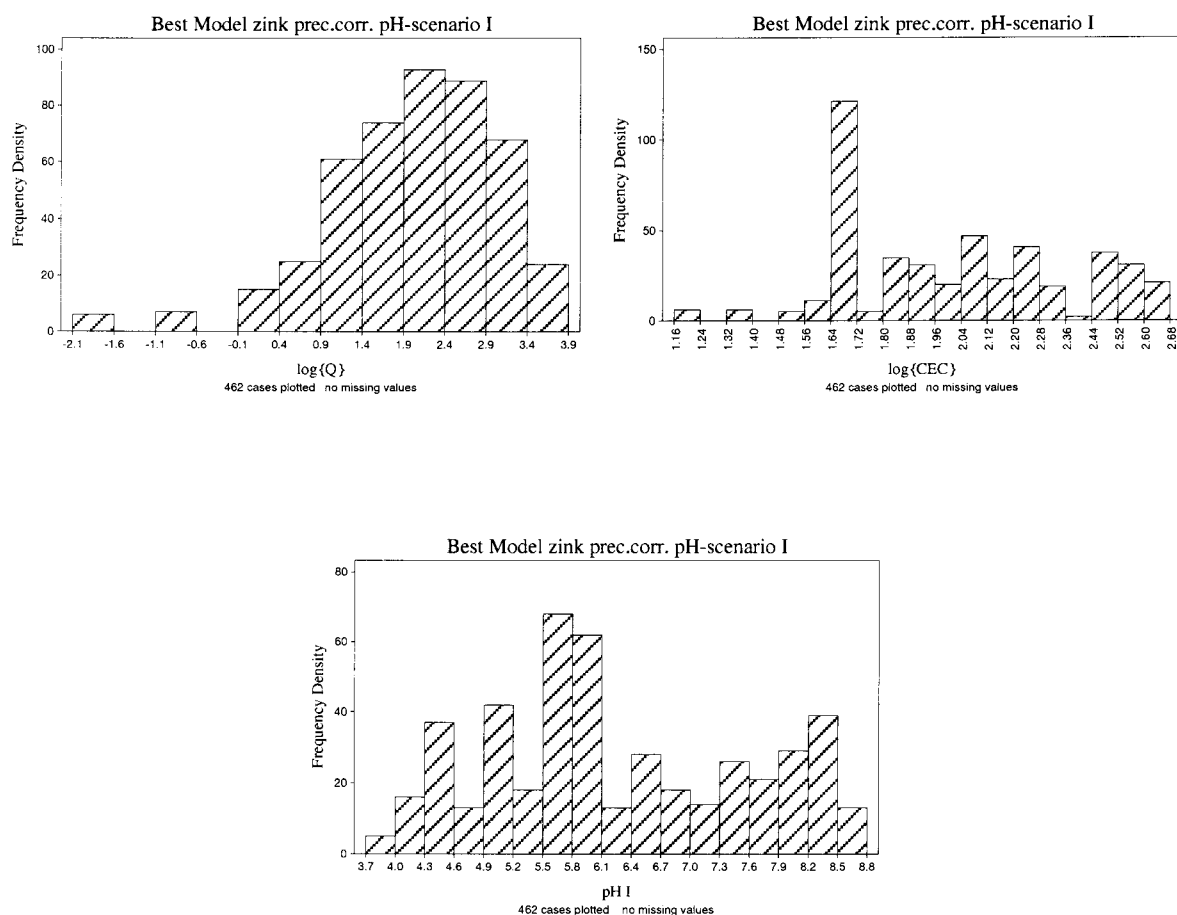
Tabel 3.8 Kort kwalitatief overzicht van de verscheidenheid aan auteurs en bodems in de verschillende zink-best-model-datasets

Beste model Datasets	Aantal artikelen	Aantal bodems	Aantal sorptiepunten
1, 2 en 3	17	49	478
4	17	49	462

Voor elk van de datasets 1 tot en met 4 was dit het model waarin $\log\{Q\}$ wordt beschreven als functie van $\log\{Zn\}$, $\log\{CEC\}$, pH van de batchoplossing en de regressieconstante. Met deze set van variabelen werd een hoge verklaarde variantie bereikt en werd een groot aantal punten meegenomen in de regressieprocedure. In dataset 1 tot en met 3 bleken zich 478 sorptiepunten te bevinden met bekende CEC en pH. In dataset 4 (pH-scenario I) bevonden zich 462 sorptiepunten met bekende CEC en pH. De genoemde sorptiepunten vormen de "beste model dataset" van de betreffende correctie. De 478 datapunten in de eerste drie datasets zijn afkomstig van dezelfde ongecorrigeerde sorptie-data. Het verschil tussen deze datasets is de hoeveelheid zink in oplossing, dit als gevolg van verschillen in toegepaste correcties op de totale zinkconcentratie in oplossing. Voor dataset 4 bleek zich wat betreft het aantal sorptiepunten in de dataset een verschil voor te doen tussen pH-scenario I en pH-scenario II. Het pH-scenario II is hier niet opgenomen, de resultaten hiervan staan in bijlage VI. In de beste model dataset van de dataset behorend bij pH-scenario I (dataset 4) bleken 11 sorptiepunten minder te zijn opgenomen dan in de beste model dataset behorend bij pH-scenario II. Voor deze sorptiepunten wordt blijkbaar in pH-scenario I overschrijding van één of meer van de pH-afhankelijke zinkprecipitaten gevonden en in pH-scenario II niet. Ondanks het verschil in aantal punten waren de regressieresultaten van pH-scenario I en II voor dataset 4 ongeveer hetzelfde. Daarom worden ook voor deze dataset alleen de resultaten van pH-scenario II gepresenteerd. Het verschil in aantal punten van de beste model datasets van dataset 1 tot

en met 3 en het aantal punten in de beste model datasets van dataset 4 wordt gevormd door sorptiepunten waarin zinkprecipitatie kan optreden. Het betrof 16 punten met hoge pH-waarden waarbij het oplosbaarheidsprodukt van $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2$ en/of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ werd overschreden.

De figuren 3.11, 3.12 en 3.13 illustreren de spreiding van Q, CEC en pH in de beste model dataset van zink-dataset 4 (462 datapunten). Dit in de vorm van een histogram voor $\log\{Q\}$ (figuur 3.11), $\log\{\text{CEC}\}$ (figuur 3.12) en pH (figuur 3.13).



Figuur 3.11, 3.12 en 3.13 Histogrammen van $\log\{Q\}$, $\log\{\text{CEC}\}$ en pH in de beste modeldataset van zink na verwijdering van sorptiepunten met overschrijding van het oplosbaarheidsprodukt van één of meer zinkprecipitaten ($N=462$).

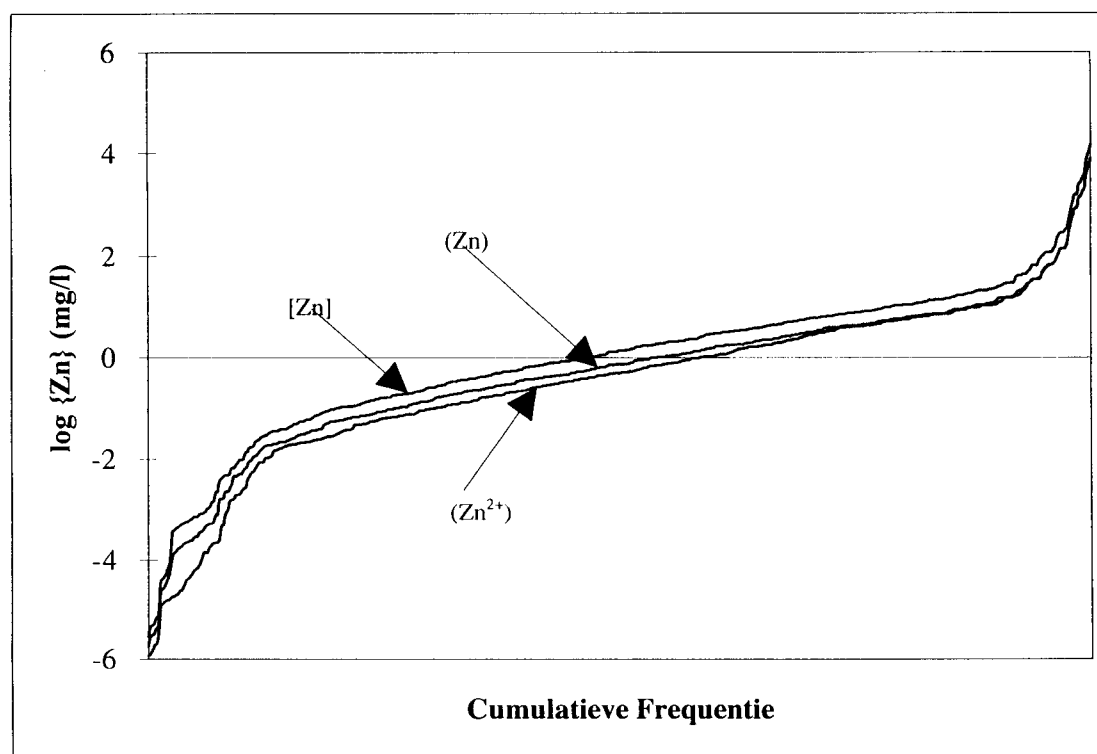
De histogrammen van de andere karakteristieken van de beste modeldataset van dataset 4 zijn opgenomen in bijlage III. Hierin zijn tevens de histogrammen van de totale dataset (de zink-dataset inclusief de punten met onbekende waarden voor één of meer in de beste

modellen opgenomen bodem- en experimentkarakteristieken), de dataset gecorrigeerd voor anorganische complexatie (punten met bekende pH: pH-scenario I en II zijn opgenomen) en de dataset waaruit precipitatiepunten zijn verwijderd (pH-scenario I en II) opgenomen, alsmede die van de beste model datasets van dataset 1, 2 en 3 (beide pH-scenario's).

De beste modellen van de vier datasets zijn weergegeven in tabel 3.9. In deze tabel vallen de volgende punten op:

1. Correctie voor alleen ionsterkte leidt ten opzichte van de ruwe dataset zonder correcties praktisch niet tot verandering in verklaarde variantie, noch in verandering van de waarden van de verschillende regressiecoëfficiënten.

Dit kan verklaard worden met behulp van figuur 3.14. Het frequentiediagram van de verschillende correcties op zink in oplossing voor de 478 sorptiepunten in de datasets 1, 2 en 3. Het diagram laat zien dat de zinkactiviteit (correctie voor ionsterkte) in deze datasets maar weinig verschilt van de totale zinkconcentratie in oplossing. Hierdoor zijn de verklaarde varianties en de regressiecoëfficiënten van het regressiemodel van totale zinkconcentratie en die van de zinkactiviteit ongeveer aan elkaar gelijk.



Figuur 3.14 *Frequentiediagram van $\log\{Zn\}$ in de beste model dataset van zink inclusief de sorptiepunten met overschrijding van het oplosbaarheidsproduct van één of meer zinkprecipitaten ($N=478$).*

Tabel 3.9 Resultaten van de Zinkregressies.

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	pH	R ² _{adj}	N
concentratie	coëff.	-1.07	0.697			0.675	0.282	79.8	478
	st. dev.	0.1531	0.0165			0.0662	0.0194		
	t-ratio	-6.97	42.36			10.19	14.57		
activiteit	coëff.	-1.04		0.706		0.686	0.304	80.5	478
	st. dev.	0.1502		0.0163		0.0651	0.0193		
	t-ratio	-6.92		43.26		10.54	15.77		
activiteit vrij ion I *	coëff.	-1.59			0.717	0.625	0.429	83.3	478
	st. dev.	0.1435			0.0151	0.0602	0.0192		
	t-ratio	-11.05			47.59	10.38	22.37		
activiteit vrij ion II *	coëff.	-1.63			0.729	0.572	0.456	83.4	462
	st. dev.	0.1484			0.0155	0.0607	0.0204		
	t-ratio	-10.97			46.92	9.42	22.34		

* activiteit vrij ion I : vrije activiteiten in de dataset inclusief de 16 sorptiepunten waarbij het oplosbaarheidsproduct van één of meerdere Zn-precipitaten wordt overschreden.
activiteit vrij ion II: vrije activiteiten in de dataset waaruit de 16 sorptiepunten waarbij het oplosbaarheidsproduct van één of meerdere Zn-precipitaten wordt overschreden zijn verwijderd.

2. Verdere correctie voor anorganische complexatie leidt tot lichte verhoging (3%) van de verklaarde variantie en tot veranderingen van de regressiecoëfficiënten van met name pH (toename) en de regressieconstante.

In paragraaf 3.2 is uitgelegd waarom correctie voor anorganische complexatie leidt tot een hogere regressiecoëfficiënt van pH; deze verklaring maakt duidelijk waarom de regressiecoëfficiënt van pH (ten opzichte van geen correctie en correctie voor alleen ionsterkte) toeneemt na correctie voor anorganische complexatie. In figuur 3.17 is te zien dat de berekende vrij zinkactiviteit niet veel verschilt van de totale zinkconcentratie en de zinkactiviteit (correctie voor ionsterkte). Hierdoor veranderen de andere regressiecoëfficiënten (die van $\log\{\text{CEC}\}$ en $\log\{\text{Zn}\}$) slechts in lichte mate na correctie voor anorganische complexatie.

3. Verwijdering van datapunten waarbij overschrijding van het oplosbaarheidsprodukten van één of meer zinkprecipitaten optreedt, leidt nauwelijks tot verandering van de verklaarde variantie en regressiecoëfficiënten. Het aantal punten met overschrijding van het oplosbaarheidsprodukt van zinkprecipitaten is blijkbaar te klein om grote invloed uit te oefenen op de regressie.

In tabel 3.10 staat de stapsgewijze regressie op de beste model dataset van zink gegeven. Dit voor de dataset waarop correctie voor anorganische complexatie is toegepast en waaruit sorptiepunten met kans op zinkprecipitatie zijn verwijderd (dataset 4).

Tabel 3.10 *Stapsgewijze regressie op de beste modeldataset van zink na verwijdering van sorptiepunten met overschrijding van het oplosbaarheidsprodukt van één of meer zinkprecipitaten.*

		const.	$\log(\text{Zn}^{2+})$	$\log\{\text{CEC}\}$	pH	R_{adj}^2	N
stap 1	coëff.	2.23	0.462			56.3	462
	st. dev.	0.0332	0.0190				
	t-ratio	67.25	24.40				
stap 2	coëff.	0.358	0.509	0.936		65.5	462
	st. dev.	0.1716	0.0174	0.0844			
	t-ratio	2.09	29.32	11.09			
stap 3	coëff.	-1.63	0.729	0.572	0.456	83.4	462
	st. dev.	0.1484	0.0155	0.0607	0.0204		
	t-ratio	-10.97	46.29	9.42	22.34		

In de eerste regressiestap, waarin $\log\{Q\}$ als functie van alleen $\log(\text{Zn}^{2+})$ wordt beschreven, wordt een verklaarde variantie van 56.3% bereikt. Toevoeging van $\log\{\text{CEC}\}$ en pH in de volgende twee regressiestappen leidt tot een uiteindelijke verklaarde variantie van 83.4%.

3.4 Discussie Regressiecoëfficiënten

In deze paragraaf worden de waarden van de verschillende regressiecoëfficiënten kort bediscussieerd. De aandacht gaat hierbij met name uit naar de onderlinge vergelijking van de regressiecoëfficiënten, waaruit informatie over het bindingsmechanisme van de metalen naar voren komt. Het vergelijken van regressiecoëfficiënten van niet-identieke regressiemodellen, dat wil zeggen regressiemodellen waarin verschillende verklarende variabelen zijn gebruikt, is niet zinvol. De variantie van de in het model niet meegenomen verklarende variabele(n) wordt dan namelijk verdisconteerd in de regressiecoëfficiënten van de wel meegenomen verklarende variabelen, met als consequentie dat de regressiecoëfficiënten van een model variëren afhankelijk van de in het model meegenomen variabelen. In de literatuur zijn geen regressiemodellen te vinden die hetzelfde zijn als de uit deze studie resulterende beste modellen. Vergelijking met in de literatuur gevonden regressievergelijkingen was dan ook niet zinvol. Wel zinvol is de vergelijking van de onderlinge verhouding van de regressiecoëfficiënten in de verschillende regressiemodellen met die uit de literatuur. Uit deze vergelijking kan informatie over het bindingsmechanisme van de metalen gehaald worden.

In paragraaf 3.1, 3.2 en 3.3 zijn de beste modellen van de verschillende datasets per metaal gegeven. In deze paragraaf wordt gebruik gemaakt van de beste modellen die sorptie van metalen, naast een aantal bodem- en experimentkarakteristiek en beschrijven als functie van de activiteit van het vrije metaalion in oplossing. Voor cadmium wordt dan ook het model gebruikt dat is gevonden voor de dataset met correctie voor anorganische complexatie (zie paragraaf 3.1):

$$\log\{Q\} = -2.62 + 0.854\log(\text{Cd}^{2+}) + 0.659\log\{\text{CEC}\} + 0.438\text{pH} - 0.301\log(\text{Ca}^{2+}) \quad (3.1)$$

Om de sorptie van cadmium zinvol te kunnen vergelijken met de sorptievergelijkingen van de andere in deze studie bekeken metalen, wordt gebruik gemaakt van de volgende vergelijking, waarin de sorptie van cadmium wordt beschreven als functie van de vrije cadmiumactiviteit na correctie voor anorganische complexatie, CEC en pH, met een verklaarde variantie van 75.5% (zie paragraaf 3.1, tabel 3.3):

$$\log\{Q\} = -1.92 + 0.831\log(\text{Cd}^{2+}) + 0.659\log\{\text{CEC}\} + 0.444\text{pH} \quad (3.2)$$

Voor koper is vanwege de grote affiniteit van koper voor complexatie met organische stof, een model gebruikt worden waarin gecorrigeerd is voor organische complexatie. Van de twee methodes die zijn toegepast om deze correctie uit te voeren levert, zoals besproken in paragraaf 3.2, de methode waarin het effect van de schudverhouding op DOC is ingebouwd in de berekening van de vrije koperactiviteit de beste, zij het grove, benadering van de vrije koperactiviteit in oplossing. Voor koper wordt dan ook het model gevonden voor deze dataset, waarin naast correctie voor organische complexatie ook correctie voor anorganische complexatie is uitgevoerd, gebruikt (zie paragraaf 3.2):

$$\log\{Q\} = -2.83 + 0.733\log(Cu^{2+}) + 0.861\log\{CEC\} + 0.744pH \quad (3.3)$$

Voor zink wordt gebruikt gemaakt van het model gevonden voor de dataset met voor anorganische complexatie gecorrigeerde data, waaruit de data met overschrijding van het oplosbaarheidsprodukt van één of meer zinkprecipitaten zijn verwijderd (zie paragraaf 3.3):

$$\log\{Q\} = -1.63 + 0.729\log(Zn^{2+}) + 0.572\log\{CEC\} + 0.456pH \quad (3.4)$$

In het cadmiumregressiemodel zoals gegeven in vergelijking (3.2) en in de regressiemodellen van koper en zink (vergelijking 3.3 en 3.4) worden, naast de activiteit van het vrije metaalion, als verklarende CEC en pH meegenomen. De regressiecoëfficiënten van deze modellen kunnen dus zinvol met elkaar vergeleken worden.

Vergelijking van de Freundlich-n-waarden uit deze vergelijkingen (de coëfficiënt voor de metaal-activiteit in de vergelijkingen 3.2-3.4) laat zien dat die van cadmium groter is dan die van zink, welke even groot is als die van koper. Dit duidt erop dat cadmium minder preferent wordt geadsorbeerd dan koper en zink, wat overeenkomt met de literatuur (Waitz and Percival, 1993; Herms en Brümmer, 1980). In de literatuur wordt echter ook vaak gevonden dat koper preferenter adsorbeert dan zink (Waitz en Percival, 1993; Herms en Brümmer, 1980). Dit verschil kan verklaard worden met de onderschatting van DOC en daarmee de overschatting van de activiteit vrij koper in oplossing in de dataset waarop vergelijking 3.3 is gebaseerd (zie paragraaf 2.4.2.2): aan elke $\log\{Q\}$ wordt een te grote $\log(Cu^{2+})$ gekoppeld, waardoor in de regressie een te grote Freundlich-n gevonden wordt.

De verhouding tussen de regressiecoëfficiënten van pH en $\log(M^{2+})$ leert iets over het bindingsmechanisme van het metaal aan de bodem, namelijk hoeveel H^+ -ionen er bij de adsorptie van M^{2+} vrijkomen. Dat de vrije metaalactiviteit (M^{2+}) in bovenstaande vergelijkingen wordt uitgedrukt in ($mg\ l^{-1}$) en (H^+) in ($mol\ l^{-1}$) ($pH = -\log(H^+)$), met (H^+) in ($mol\ l^{-1}$)

¹⁾) maakt in dit verband niet uit: de omrekening van (mg l^{-1}) naar (mol l^{-1}) gebeurt met de molmassa van het betreffende metaal, wat een constante is. In bovenstaande gelogarithmiseerde sorptievergelijkingen zal deze omrekening dan ook alleen in de regressieconstante worden verwerkt ($\log(m \cdot M^{2+}) = \log(m) + \log(M^{2+})$, met m =molmassa, (M^{2+})=vrije metaalactiviteit in (mg l^{-1}) en ($m \cdot M^{2+}$)=vrije metaalactiviteit in (mol l^{-1})) en niet in de regressiecoëfficiënten van de in de regressievergelijking opgenomen variabelen. De verhouding tussen de regressiecoëfficiënten van pH en $\log(\text{Cd}^{2+})$ blijkt ongeveer 0,5 te zijn. Regressievergelijking (3.1) van cadmium suggereert dat er naast het vrijkomen van 0.5 H^+ -ionen nog 0.35 Ca^{2+} -ionen vrijkomen bij de sorptie van een cadmiumion. Reinds *et al.* (1994) vonden voor cadmium de volgende sorptievergelijking:

$$\log\{Q\} = -3.15 + 0.82\log(\text{Cd}^{2+}) + 1.00\log\{\text{CEC}\} - 0.24\log\{\text{klei}\} + 0.50\text{pH} - 0.41\log(\text{Ca}) \quad (3.5)$$

In deze vergelijking is de verhouding tussen de regressiecoëfficiënten van pH en $\log(\text{Cd}^{2+})$ een waarde van 0.6 en voor de verhouding tussen de regressiecoëfficiënten van $\log(\text{Ca}^{2+})$ en $\log(\text{Cd}^{2+})$ een waarde van ongeveer -0.5 enigszins verschillend van de in de in deze studie gevonden waarden dus. Mogelijke oorzaken hiervoor zijn:

1. De bredere ranges van de verschillende bodem- en experimentkarakteristieken in de dataset van deze studie ten opzichte van die van Reinds *et al.* (1994).
2. Verschil in de gehanteerde wijze van modelafleiding. In deze studie is met behulp van regressie op de sorptiepunten uit de dataset $\log\{Q\}$ beschreven als functie van de in vergelijking 3.1 en 3.2 opgenomen bodem- en experimentkarakteristieken. In de studie van Reinds *et al.* (1994) wordt de regressiecoëfficiënt van $\log(\text{Ca})$ uit onafhankelijke metingen van Chardon (1984) afgeleid. Verder is per bodem een aantal sorptiepunten voorhanden waarvoor een geoptimaliseerde combinatie van Freundlich- K_f en Freundlich- n (zie vergelijking 2.40) is afgeleid. De in vergelijking 3.3 opgenomen waarde van Freundlich- n is het gemiddelde van deze n -waarden. De resterende regressiecoëfficiënten zijn bepaald door regressie van de verschillende Freundlich- K_f -waarden op bodemeigenschappen (CEC, pH van de oplossing en kleigehalte).

Voor koper blijkt de verhouding tussen de regressiecoëfficiënten van pH en $\log(\text{Cu}^{2+})$ ongeveer 1 te zijn, wat ook door Lexmond (1980) werd gevonden.

Reinds *et al.* (1994) vinden voor de sorptie van koper de volgende vergelijking:

$$\log\{Q\} = -3.58 + 0.55\log(\text{Cu}^{2+}) + 0.52\log\{\text{CEC}\} + 0.46\log\{\text{OC}\} - 0.14\log\{\text{klei}\} + 0.70\text{pH} - 0.275\log(\text{Ca}) \quad (3.6)$$

De verhouding tussen de regressiecoëfficiënt van pH en $\log(\text{Cu}^{2+})$ heeft in deze vergelijking een waarde van 1.27. De belangrijkste oorzaken voor het verschil tussen deze waarde en de waarde gevonden in deze studie zijn waarschijnlijk:

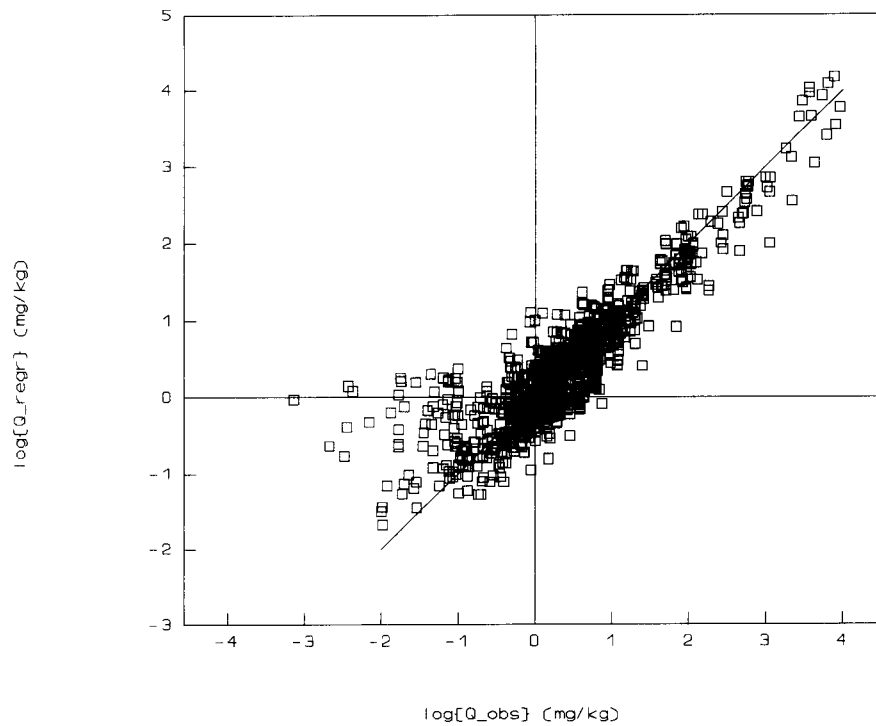
1. Wederom de bredere ranges van de verschillende bodem- en experiment-karakteristieken in de dataset van deze studie ten opzichte van die van Reinds *et al.* (1994).
2. Het feit dat de sorptiedata in de dataset van Reinds *et al.* (1994) zijn bepaald uit schudproeven met verwaarloosbare DOC. Correcties en aannames met betrekking tot organische complexatie van koper waren dan ook niet nodig, dit in tegenstelling tot de in deze studie gebruikte dataset.

Voor zink wordt voor de verhouding tussen pH en $\log(\text{Zn}^{2+})$ een waarde van 0.63 gevonden. Literatuurgegevens om dit getal mee te vergelijken waren niet voorhanden.

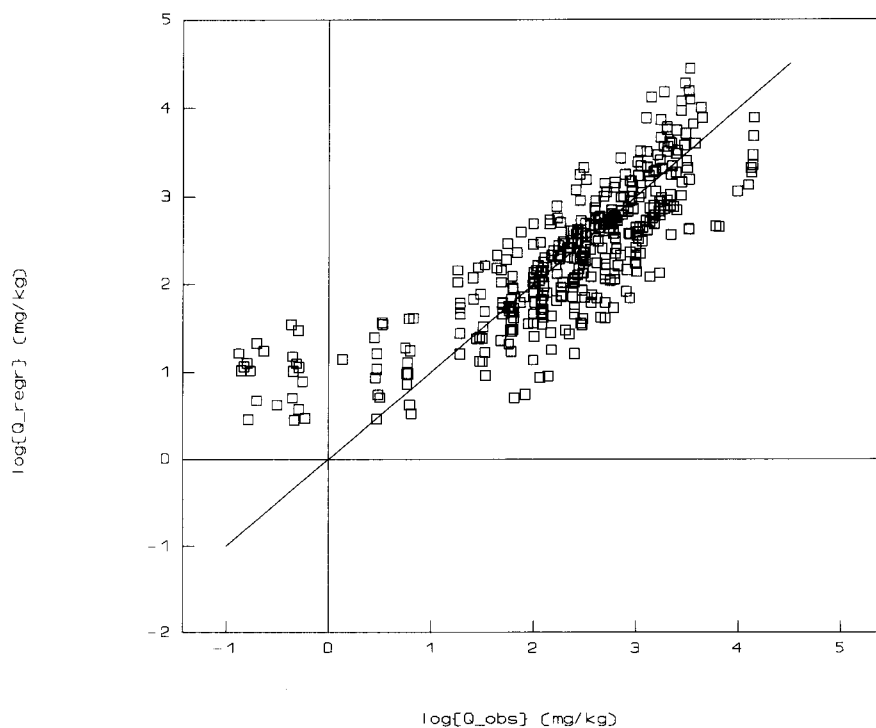
3.5 Betrouwbaarheid van de Freundlich-vergelijkingen

De gevonden regressiemodellen leveren schijnbaar redelijke tot goede fits op, met verklaarde varianties van ongeveer 70% voor koper en 80% voor cadmium en zink. Deze relatief hoge verklaarde varianties hebben echter betrekking op gelogaritmiseerde data. Omdat bij log-transformatie verschillen tussen waarden relatief kleiner worden (zo is bijvoorbeeld 1000 een factor 10 maal zo groot als 100, terwijl $\log(1000)$ slechts een factor 1.5 maal zo groot is als $\log(100)$) is de redelijke hoge verklaarde variantie deels het gevolg van de op de data uitgevoerde log-transformatie. In deze paragraaf wordt gekeken naar de kwaliteit van de schatting van de afgeleide regressiemodellen met betrekking tot de ongetransformeerde data. De hierbij gebruikte modellen zijn dezelfde als die in paragraaf 3.4 aan de orde zijn gekomen, waarbij voor cadmium vergelijking 3.1 is gebruikt (gebaseerd op vrije ion in oplossing).

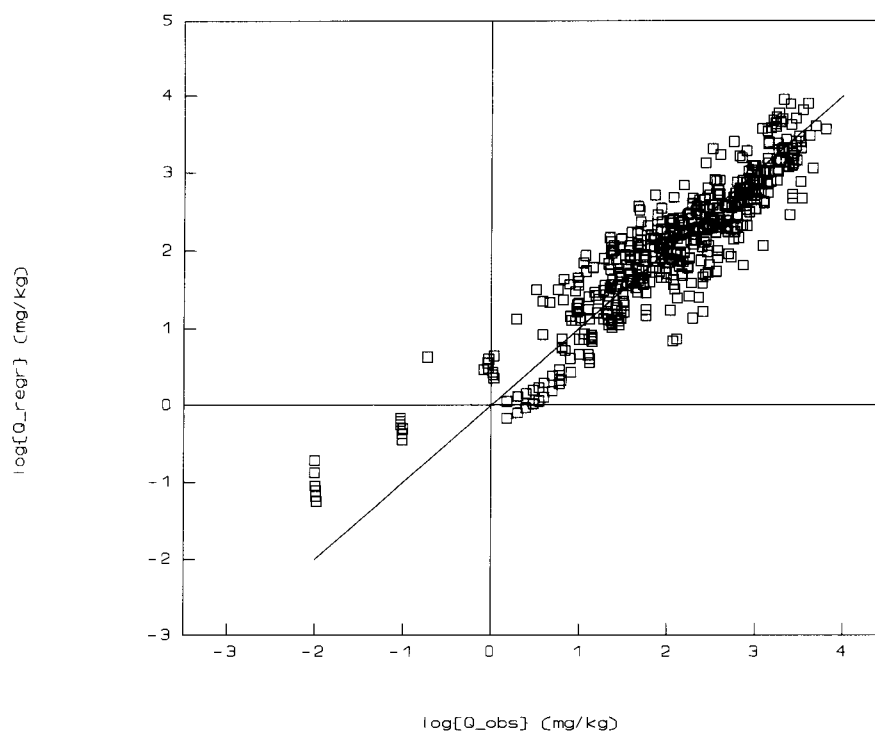
In figuur 3.15, 3.16 en 3.17 staat het beste model van respectievelijk cadmium, koper en zink zoals beschreven in paragraaf 3.4 toegepast op de gelogaritmiseerde data: tegen elke gemeten $\log\{Q\}$ ($\log\{Q_{\text{obs}}\}$ in de figuren) is de bijbehorende met het regressiemodel berekende $\log\{Q\}$ gegeven ($\log\{Q_{\text{regr}}\}$ in de figuren) uitgezet. Een ideaal model berekent dezelfde $\log\{Q_{\text{regr}}\}$ als de gemeten $\log\{Q_{\text{obs}}\}$; in dat geval zouden alle punten op de in de figuren getekende 1-op-1-lijn liggen. Voor alle drie metalen wordt in de hogere Q-range een normaal verdeelde ruis rondom de 1-op-1-lijn gevonden, met maximale afwijkingen naar boven en beneden van ongeveer een halve log-eenheid voor cadmium, één log-eenheid voor koper en een halve log-eenheid voor zink (in de hoge Q-range ($>100 \text{ mg kg}^{-1}$) meer: ruim één log-eenheid onderschatting). Opvallend voor cadmium en koper en in mindere mate voor zink, is de structurele overschatting van $\log\{Q\}$ met het regressiemodel bij lage Q-waarden. Dit kan verklaard worden met het achtergrondgehalte van koper en cadmium in de bodemmonsters. In paragraaf 2.1 is beschreven hoe het overgrote deel van de schudproeven is uitgevoerd: over het algemeen wordt aangenomen dat de totale hoeveelheid geadsorbeerd metaal gelijk is aan het verschil tussen toegevoegde hoeveelheid metaal en de hoeveelheid metaal in de eindoplossing.



Figuur 3.15. Vergelijking van de geobserveerde Q -waarden (Q_{obs}) met de door het beste model van geschatte Q -waarden (Q_{regr}) voor cadmium.



Figuur 3.16. Vergelijking van de geobserveerde Q -waarden (Q_{obs}) met de door het beste model van geschatte Q -waarden (Q_{regr}) voor koper.

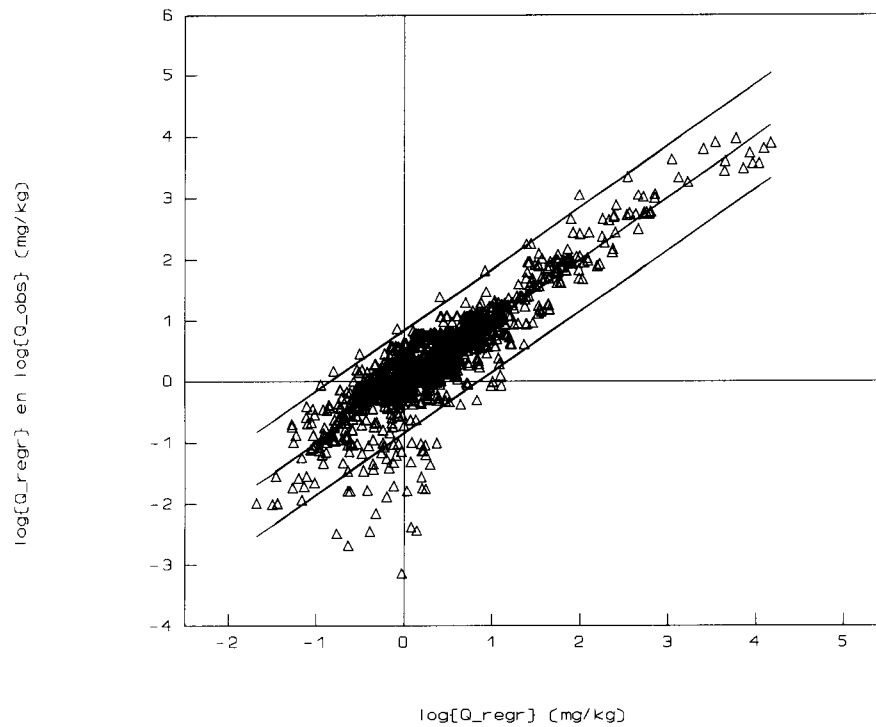


Figuur 3.17. *Vergelijking van de geobserveerde Q -waarden (Q_{obs}) met de door het beste model van geschatte Q -waarden (Q_{regr}) voor zink.*

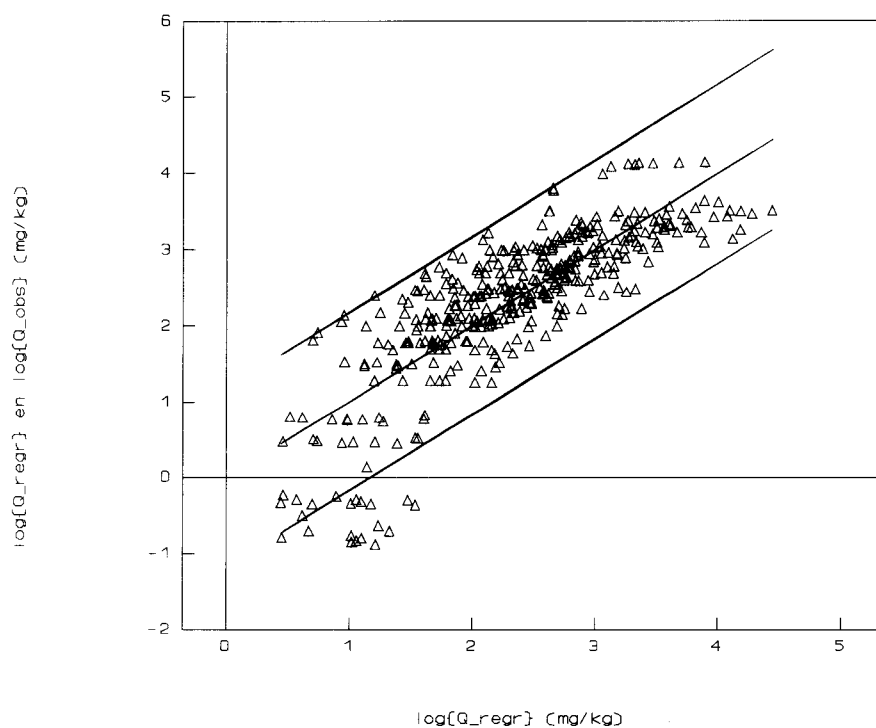
Bij hoge metaalconcentraties is dit een redelijke aanname, maar bij lage metaalconcentraties moet de initieel aan de vaste fase geadsorbeerde hoeveelheid metaal bij de hoeveelheid geadsorbeerd toegevoegd metaal opgeteld worden om de totaalsorptie te bepalen, ervan uitgaande dat dit initiële geadsorbeerde gehalte binnen de evenwichtstijd van het schudexperiment uitwisselbaar is.

Voor de meeste sorptiepunten was de hoeveelheid toegevoegd metaal dusdanig groot dat de initiële hoeveelheid geadsorbeerd metaal verwaarloosd mocht worden; het gevonden sorptiemodel heeft dan ook voornamelijk betrekking op deze sorptiepunten. Voor het kleine aantal gevallen waarin de initiële hoeveelheid geadsorbeerd metaal niet verwaarloosd mocht worden, wordt nu de hoeveelheid geadsorbeerd metaal overschat omdat het sorptiemodel geen rekening houdt met competitie om sorptieplaatsen met al aan het sorptiecomplex aanwezig metaal.

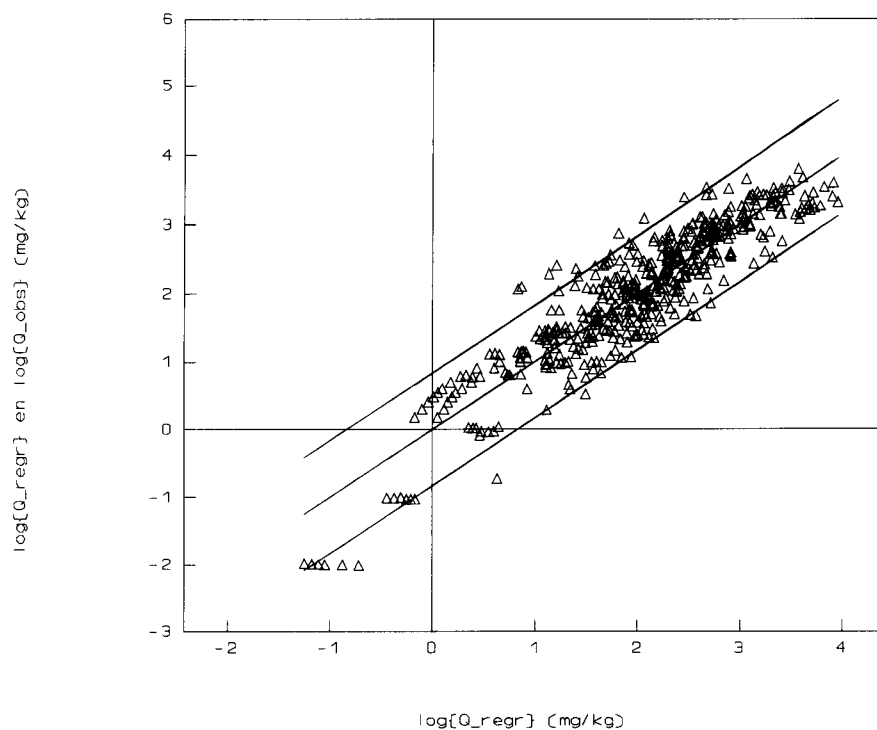
In de figuren 3.18, 3.19 en 3.20 staat voor respectievelijk cadmium, koper en zink het 95%-prediction-interval gegeven voor elke individuele waarneming. Dit interval is wijder dan het 95%-betrouwbaarheidsinterval (niet geplot in de figuur), welke betrekking heeft op het gemiddelde van de populatie van alle waarnemingen. De middelste lijn in de figuur is telkens de 1-op-1-lijn van $\log\{Q_{\text{obs}}\}$ versus de $\log\{Q_{\text{regr}}\}$, het gebied tussen de twee buitenste lijnen vormt het 95%-prediction-interval. De punten in de grafiek zijn de plot van $\log\{Q_{\text{obs}}\}$ versus $\log\{Q_{\text{regr}}\}$.



Figuur 3.18. Het 95%-prediction-interval van de schattingen van $\log\{Q\}$ met het beste model van cadmium.



Figuur 3.19. Het 95%-prediction-interval van de schattingen van $\log\{Q\}$ met het beste model van koper.



Figuur 3.20. *Het 95%-prediction-interval van de schattingen van $\log\{Q\}$ met het beste model van zink.*

De figuren 3.15 tot en met 3.20 geven inzicht in de betrouwbaarheid van het model voor het voorspellen van $\log\{Q\}$ -waarden. De vraag is nu hoe de modellen de ongetransformeerde Q -waarden voorspellen. Voor elk sorptiepunt is $\log\{Q_{\text{regr}}\}$ teruggetransformeerd naar Q_{regr} en daarna gedeeld door de bijbehorende gemeten Q_{obs} om de factor waarmee deze twee van elkaar verschillen te bepalen. De totale Q -range is vervolgens opgedeeld in een aantal subranges, dit om te kijken hoe de kwaliteit van het model in verschillende concentratie-ranges is. In elke range zijn het 10%-, 50%- (mediaan) en 90%-percentiel en het gemiddelde bepaald van $Q_{\text{regr}}/Q_{\text{obs}}$. De resultaten van deze werkwijze staan in de tabellen 3.11 (cadmium), 3.12 (koper) en 3.13 (zink) weergegeven.

Tabel 3.11 *Betrouwbaarheid van het cadmiumregressiemodel voor ongetransformeerde data: waarde van verschillende percentielen van Q_{reg}/Q_{obs} .*

Q-range (mg kg ⁻¹)	90% perc.	10% perc.	50% perc.	gemiddelde	N
0 - 0.6	52.40	0.39	1.81	17.21	200
0.6 - 1.3	3.30	0.40	1.02	1.46	200
1.3 - 5.7	2.53	0.25	0.87	1.05	400
5.7 - 25.3	2.29	0.25	0.74	0.87	200
25.3 - 9209.8	1.96*	0.26**	0.76	0.85	125

* : 90.4%-percentiel

** : 9.6%-percentiel

Tabel 3.12 *Betrouwbaarheid van het koperregressiemodel voor ongetransformeerde data: waarde van verschillende percentielen van Q_{reg}/Q_{obs} .*

Q-range (mg kg ⁻¹)	90% perc.	10% perc.	50% perc.	gemiddelde	N
0.1 - 6.6	79.5*	0.96**	9.47	24.74	41
18.0 - 99.0	5.28 [#]	0.27 ^{##}	0.95	1.73	65
99.1 - 557.2	3.41	0.12	0.75	1.10	140
565.5 - 140141.9	4.20	0.11	0.76	1.23	140

* 90.2%-percentiel

90.8%-percentiel

** 9.8%-percentiel

9.2%-percentiel

De hiervoor genoemde overschatting van Q met het regressiemodel bij lage Q-waarden komt tot uiting in de lage betrouwbaarheid (grote mate van overschatting) van het model in deze Q-range van koper en cadmium en in mindere mate van zink. Volgens verwachting levert koper het model met de minst grote betrouwbaarheid, aangezien de verklaarde variantie van het koperregressiemodel het laagst is. De afwijking tussen geschatte en gemeten hoeveelheid geadsorbeerd metaal bedraagt voor cadmium en zink, afhankelijk van het Q-interval en uitgezonderd de laagste Q-range, een factor 3 à 4. Voor koper is deze, wederom afhankelijk van de Q-range en uitgezonderd de laagste Q-range, een factor 4.5 à 6.5.

Tabel 3.13 *Betrouwbaarheid van het zinkregressiemodel voor ongetransformeerde data: waarde van verschillende percentielen van Q_{reg}/Q_{obs}*

Q-range (mg kg ⁻¹)	90% perc.	10% perc.	50% perc.	gemiddelde	N
0.01 - 9.6	9.49*	0.33**	2.12	3.60	62
9.8 - 69.9	4.68	0.43	1.32	1.86	120
70.9 - 301.5	2.68	0.15	0.93	1.16	120
312.8 - 6289.3	2.98	0.20	0.73	1.02	160

* 90.3%-percentiel

** 9.7%-percentiel

3.6 Toepassing van de regressiemodellen op veldwaarnemingen

De afgeleide regressiemodellen zijn toegepast op een dataset met voor een twintigtal licht verontreinigde Nederlandse bodems data over bodemeigenschappen en concentraties van cadmium, koper en zink in de vaste fase en in het poriewater. Deze dataset staat beschreven in Janssen *et al.* (1996). De dataset bevat in principe alle data om de afgeleide regressiemodellen te kunnen testen. De volgende belangrijke punten moeten echter in het oog gehouden worden bij de toepassing van de regressiemodellen op deze velddataset:

1. De gemeten concentraties (gehalten) van metalen in de vaste fase zijn afgeleid op basis van HNO₃-extracties van de vaste fase. Dit zijn destructie-extracties waarbij, naast de hoeveelheid metaal aan het adsorptiecomplex van de vaste fase, ook de hoeveelheid metaal ingebouwd in organische stof en kleiplaatjes vrijkomen, alsmede een deel van de in de minerale fase ingebouwd metaal (Janssen *et al.*, 1996). In paragraaf 2.3 is beschreven dat het in de sorptieproeven beschreven gehalte van zware metalen in de vaste fase alleen betrekking heeft op de geadsorbeerde fractie metaal aan de vaste fase. Met de regressiemodellen wordt dus een schatting gemaakt van de geadsorbeerde hoeveelheid metaal aan de vaste fase, terwijl het in de velddataset gegeven metaalgehalte naast de geadsorbeerde metaalfractie ook de hoeveelheid metaal ingebouwd in organische stof en kleiplaatjes en een deel van de in de minerale fase ingebouwd metaal bevat.
2. In de velddataset zijn bodems opgenomen die met meerdere metalen verontreinigd zijn. De metalen zullen onderling concurreren om sorptieplaatsen. De sorptievergelijkingen zijn afgeleid op basis van sorptiedata bepaald in schudproeven waarin in de regel geen sprake was van competitie met andere metalen.
3. De CEC in de dataset is ongebufferd gemeten met BaCl₂. De bodems in de velddataset hadden sterk variërende pH's (pH(KCl) varieert van 3 tot 7), de pH-waarde waarbij de ongebufferde CEC is gemeten zal ongeveer dezelfde waarde

hebben gehad. De datasets waarop de verschillende regressiemodellen zijn gebaseerd bevatten over het algemeen CEC's gemeten bij gebufferde hoge pH (7 of 8). Dit verschil in pH waarbij de CEC gemeten is, heeft grote invloed op de gevonden CEC's. Bij hogere pH's zal door afsplitsing van H⁺-ionen van reactieve groepen aan de vaste fase, met name organische stof en (hydr)oxiden, het aantal sorptieplaatsen aan de vaste fase en dus de CEC, toenemen. Met name in bodems met een hoog gehalte aan componenten met pH-afhankelijke lading is de pH waarbij CEC gemeten wordt van grote invloed op de gevonden CEC-waarde. Zo wordt in Mott (1988) voor bodems met een hoog allofaangehalte (Andepts) een factor 7 verschil gevonden tussen de CEC gemeten bij bodem-pH (5.2 en 6.0) en de CEC gemeten bij pH7. Van de pH's waarbij de CEC's in de velddataset zijn gemeten mag verwacht worden dat ze zullen verschillen van die waarbij de CEC's in de datasets waarop de regressiemodellen zijn gebaseerd over het algemeen zijn gemeten (7 en 8), dit geldt met name voor bodems met lage pH. In feite zijn beide CEC's niet met elkaar vergelijkbaar, omdat door de aanwezigheid van organische stof en (hydr)oxiden in de veldmonsters verwacht mag worden dat pH invloed heeft op de gemeten CEC.

Punt 1 zal ertoe leiden dat de geschatte Q een onderschatting is van de gemeten Q. Punt 2 zou echter eerder tot overschatting van Q leiden. Punt 3 resulteert eveneens in een onderschatting van de berekende Q, met name voor bodems met lage pH. Voor de bodems met hoge pH (kalkhoudende bodems met pH's van ongeveer 7) in de velddataset zal het effect van punt 3 minder invloed hebben op de schatting.

In paragraaf 3.1, 3.2 en 3.3 is besproken dat het uitvoeren van correcties op de datasets met sorptiepunten weliswaar invloed had op de waarden van (enkele van) de regressiecoëfficiënten, maar niet of nauwelijks op de mate van verklaarde variantie (R²). Er is in deze paragraaf dan ook gekozen voor de toepassing op de velddataset van de regressiemodellen die zijn gevonden voor de niet-gecorrigeerde datasets van de verschillende metalen. In deze vergelijking is de totale metaal-concentratie in oplossing de onafhankelijke variabele. Voor cadmium is dit de volgende vergelijking (zie tabel 3.2 in paragraaf 3.1):

$$\log\{Q\} = -3.22 + 0.87\log[Cd] + 0.629\log\{CEC\} + 0.445pH - 0.471\log[Ca] \quad (3.7)$$

Voor koper (zie paragraaf 3.2 tabel 3.5):

$$\log\{Q\} = -0.775 + 0.567\log[Cu] + 0.445\log\{CEC\} + 0.225pH - 0.625\log\{SV\} \quad (3.8)$$

En voor zink (zie paragraaf 3.3 tabel 3.9):

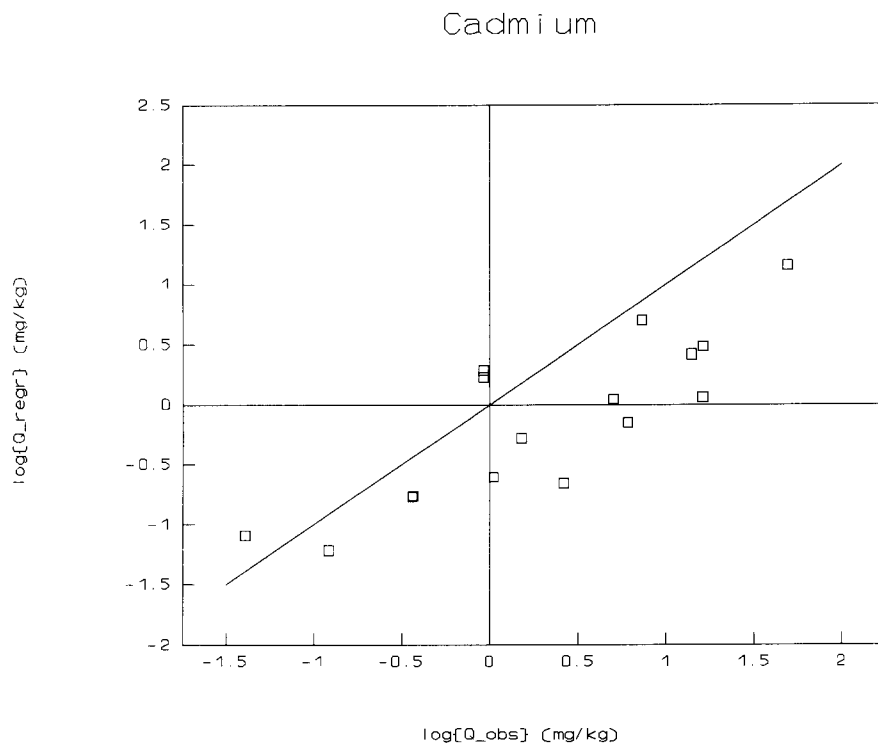
$$\log\{Q\} = -1.07 + 0.70\log[Zn] + 0.68\log\{CEC\} + 0.28pH \quad (3.9)$$

De waarden van de parameters in het cadmium- en zinkmodel zijn zonder meer uit de dataset te halen. Voor koper is de schudverhouding afgeleid uit het vochtgehalte van de bodems (gegeven als g(vocht) per 100 gram droge bodem). Datapunten in de velddataset waarbij het oplosbaarheidsprodukt van een metaalprecipitaat werd overschreden, werden niet meegenomen bij de toepassing van de sorptievergelijking van het betreffende metaal op de dataset. Voor cadmium werd voor twee punten overschrijding van een cadmiumprecipitaat gevonden en voor zink voor één punt. In de figuren 3.21, 3.22 en 3.23 staan voor respectievelijk cadmium, koper en zink de resultaten van de toepassing van bovenstaande regressiemodellen op de velddataset. In deze figuren is de met de regressiemodellen geschatte $\log\{Q\}$ ($\log\{Q_{\text{regr}}\}$ in de figuren) geplot tegen de bijbehorende gemeten $\log\{Q\}$ ($\log\{Q_{\text{obs}}\}$ in de figuren) en de 1-op-1-lijn. In vrijwel alle gevallen blijkt de Q berekend met de regressiemodellen inderdaad lager te liggen dan de gemeten Q .

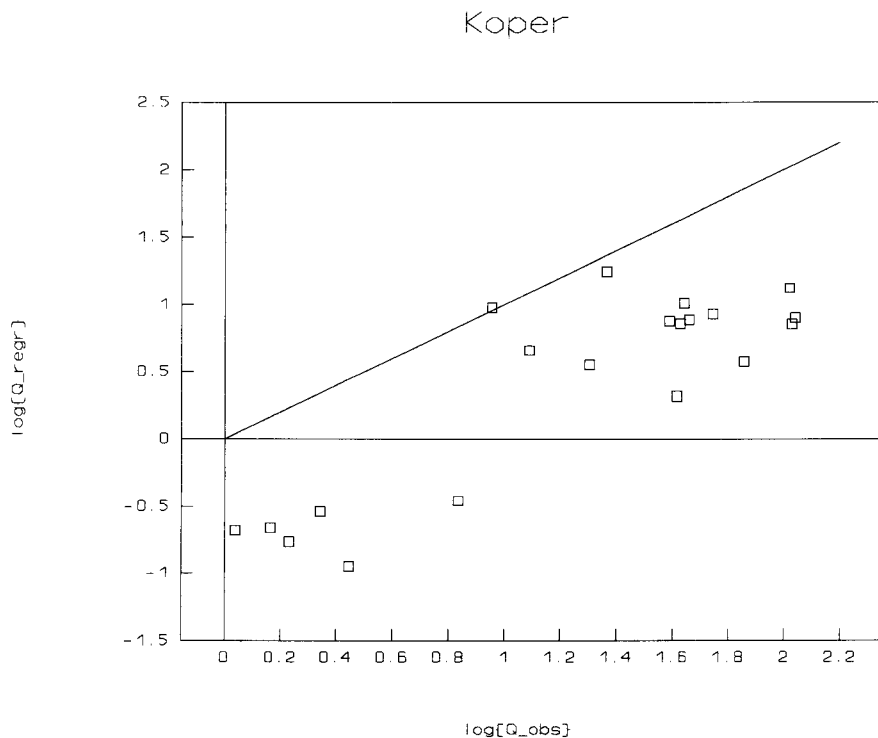
De volgende procedure is uitgevoerd om te corrigeren voor het verschil in CEC tussen velddataset en literatuurdataset. In Chardon (1984) is voor een breed scala aan Nederlandse bodems, in totaal 12, de CEC gemeten bij gebufferde pH7. Er blijkt tussen de log-waarden van deze CEC's en die van het organisch C en kleigehalte ($\log\{OC\}$ en $\log\{klei\}$) van deze bodems de volgende relatie, met een verklaarde variantie van 93% te bestaan:

$$\log\{CEC\} = 1.55 + 0.520\log\{OC\} + 0.484\log\{klei\} \quad (3.10)$$

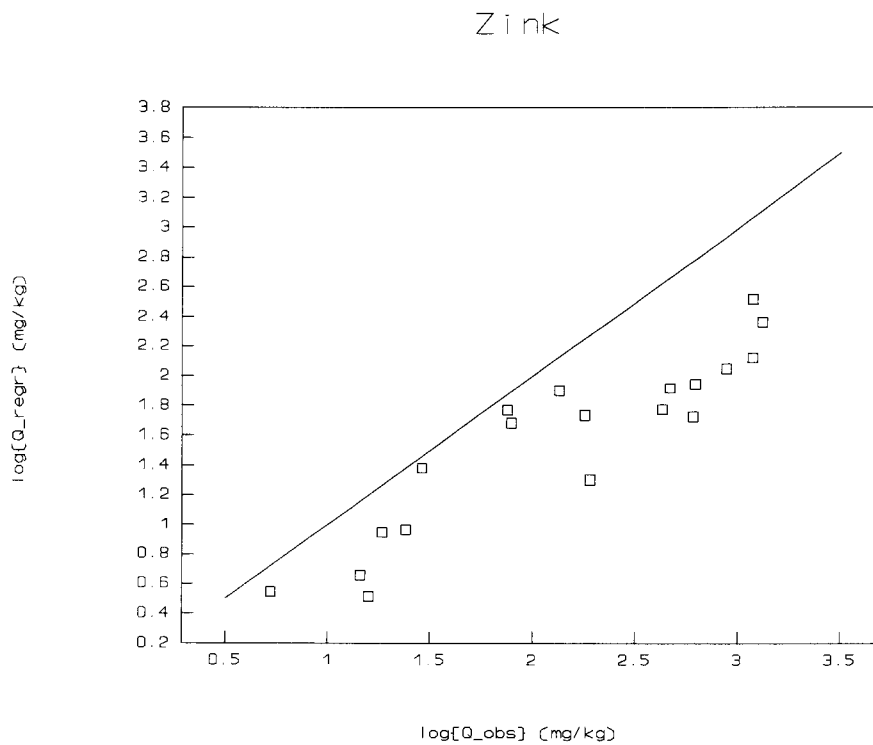
Met deze formule zijn de gebufferde CEC's in de velddataset geschat en vervolgens zijn bovenstaande weer toegepast, nu dus gebruik makend van de geschatte CEC's bij gebufferde pH. De resultaten hiervan staan in de figuren 3.24, 3.25 en 3.26. De onderschatting blijkt nu, met name in de lage Q -range, minder groot te zijn. De resterende onderschatting is voornamelijk te verklaren door het feit dat het initieel geadsorbeerde gehalte in de velddata voor een deel en in de sorptiedata niet is meegenomen. Verdere afwijkingen komen onder andere voort uit de mate van onbetrouwbaarheid van de regressiemodellen en de onbetrouwbaarheid van de CEC-schatting.



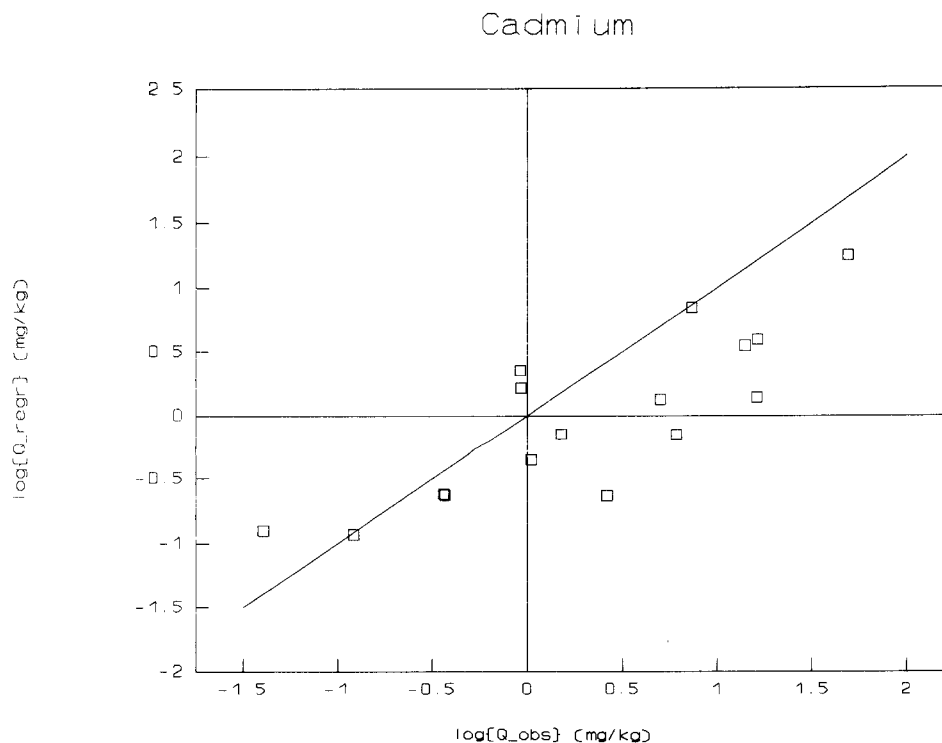
Figuur 3.21. Vergelijking van de in de velddataset gevonden Q -waarden (Q_{obs}) met de door de modellen van cadmium geschatte Q -waarden (Q_{regr}). Bij de schatting is gebruik gemaakt van de in de velddataset gegeven ongebufferde CEC.



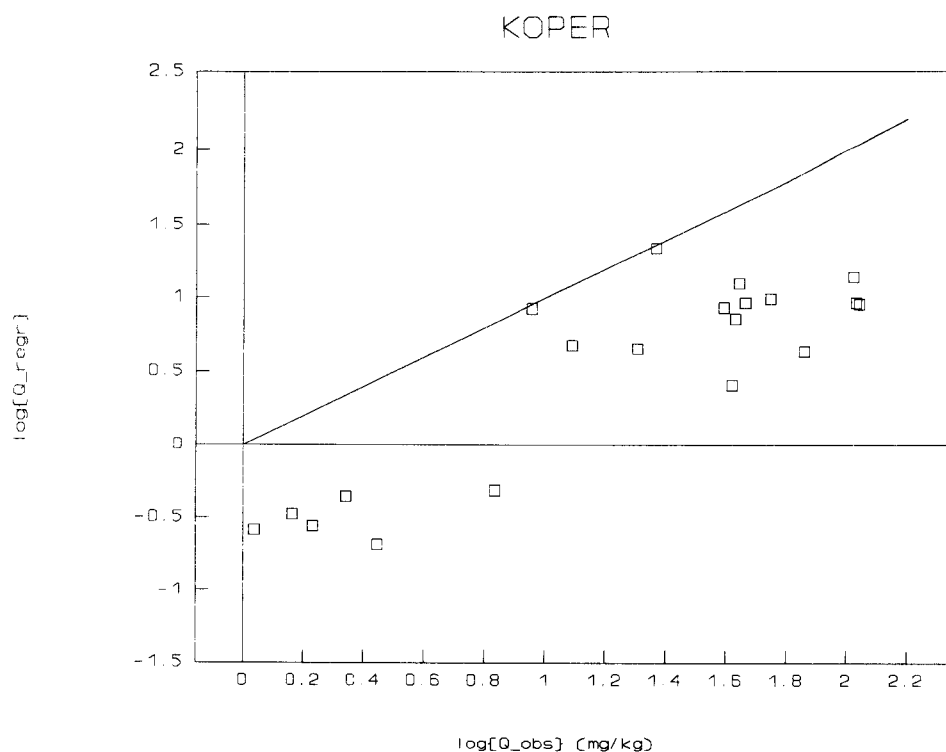
Figuur 3.22. Vergelijking van de in de velddataset gevonden Q -waarden (Q_{obs}) met de door de modellen van koper geschatte Q -waarden (Q_{regr}). Bij de schatting is gebruik gemaakt van de in de velddataset gegeven ongebufferde CEC.



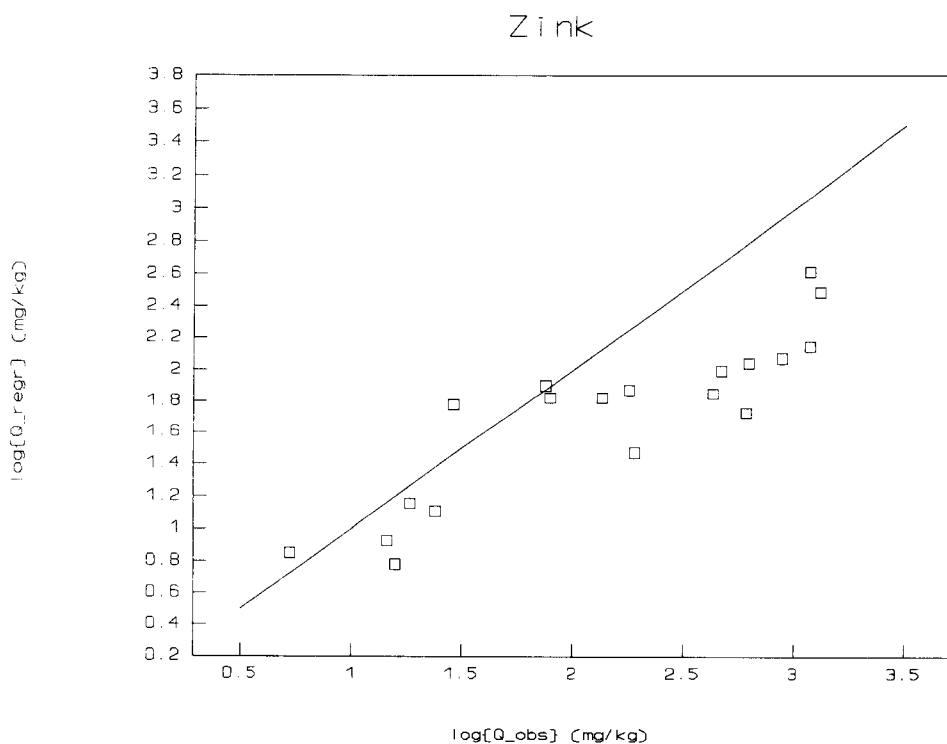
Figuur 3.23. Vergelijking van de in de velddataset gevonden Q -waarden (Q_{obs}) met de door de modellen van zink geschatte Q -waarden (Q_{regr}). Bij de schatting is gebruik gemaakt van de in de velddataset gegeven ongebufferde CEC.



Figuur 3.24. Vergelijking van de in de velddataset gevonden Q -waarden met de door de modellen van cadmium geschatte Q -waarden (Q_{regr}). Bij de schatting is gebruik gemaakt van de op basis van Chardon (1984) geschatte gebufferde CEC (vgl. 3.10). Tevens weergegeven: streefwaarde (SW-waarde) en interventiewaarde (IW-waarde).



Figuur 3.25. Vergelijking van de in de velddataset gevonden Q -waarden (Q_{obs}) met de door de modellen van koper geschatte Q -waarden (Q_{regr}). Bij de schatting is gebruik gemaakt van de op basis van Chardon (1984) geschatte gebufferde CEC (vgl. 3.10). Tevens weergegeven: streefwaarde (SW-waarde) en interventiewaarde (IW-waarde).



Figuur 3.26. Vergelijking van de in de velddataset gevonden Q -waarden (Q_{obs}) met de door de modellen van zink geschatte Q -waarden (Q_{regr}). Bij de schatting is gebruik gemaakt van de op basis van Chardon (1984) geschatte gebufferde CEC (vgl. 3.10). Tevens weergegeven: streefwaarde (SW-waarde) en interventiewaarde (IW-waarde).

Voor koper is de onderschatting het grootst. Dit duidt erop dat koper in vergelijking met cadmium en zink relatief weinig in geadsorbeerde vorm wordt vastgelegd en relatief wordt ingebouwd in de vaste bodemmatrix (klei en organische stof). Dit komt overeen met de bevindingen van Bas *et al.* (1990). Een extra bron van onzekerheid bij de toepassing van de kopersorptievergelijking op de velddataset komt voort uit het feit dat de schudverhouding in de regressievergelijking is opgenomen. In het lab zijn de schudverhoudingen over het algemeen 0.1 en kleiner, in het veld echter liggen de schudverhoudingen vele ordes van grootte hoger (100 en meer). Toepassing van het koperregressiemodel vergt dus een grote extrapolatie van lab-omstandigheden naar veldomstandigheden voor wat betreft de schudverhouding, wat gepaard gaat met een hogere mate van onbetrouwbaarheid van de toepassing van het koperregressiemodel. Regressievergelijkingen voor koper waarin de schudverhouding niet was opgenomen als verklarende variabele leverden niet alleen lagere verklaarde varianties, maar waren ook vaak niet-significant (zie bijlage V). Toepassing van deze vergelijkingen op de velddataset was dan ook niet zinvol.

4. CONCLUSIES

4.1 Conclusies

- Op basis van een uitgebreid literatuuronderzoek zijn voor de drie zware metalen cadmium, koper en zink de volgende Freundlich-adsorptievergelijkingen (Freundlich-isothermen) afgeleid:

Regressievergelijking	R_{adj}^2	n
Cd: $\log(Q) = -3.22 + 0.87\log(c) + 0.63\log(CEC) + 0.45pH - 0.47\log(Ca)$	0.78	1125
Cu: $\log(Q) = -0.775 + 0.57\log(c) + 0.45\log(CEC) + 0.23pH - 0.63SV$	0.69	386
Zn: $\log(Q) = -1.07 + 0.70\log(c) + 0.68\log(CEC) + 0.28pH$	0.80	478

Q	=	gesorbeerd gehalte [mg/kg]
c	=	totale metaalconcentratie in oplossing (mg/l)
CEC	=	kationenuitwisselingscapaciteit (meq/kg)
(Ca)	=	Ca-concentratie in oplossing (mol/l)
SV	=	schudverhouding ($kg_{bodem}/kg_{oplossing}$)
n	=	aantal gebruikte sorptiepunten

- Tevens zijn vergelijkingen afgeleid waarbij de totale concentratie in oplossing gecorrigeerd werd voor activiteit in oplossing en de activiteit van het vrije ion in oplossing. Correcties van de totale concentratie in oplossing voor activiteit in oplossing hadden nauwelijks invloed op de verklaarde variantie en een gering effect op de regressie-parameters. De correctie voor activiteit van het vrije metaal-ion in oplossing heeft eveneens weinig invloed op de verklaarde variantie, maar heeft een groot effect op de regressie-parameters voor Cu, Zn en in mindere mate voor Cd.
- Naast de poriënwater-concentratie is de pH van het poriënwater de meest cruciale parameter voor de berekening van de geadsorbeerde fractie van de metalen. Bij toepassing van stapsgewijze regressie neemt de verklaarde variantie voor Cd en Zn toe met circa 17% en voor Cu met 40%. Toevoegen van de CEC in de regressievergelijkingen verbetert de R_{adj}^2 van de regressievergelijking voor Cd en Zn met circa 10%; voor Cu levert toevoeging van de CEC geen verbetering op. Toevoeging van de Ca-concentratie van het poriënwater resulteert slechts in een lichte verbetering voor Cd (toename van R_{adj}^2 van 4%).

- Het organische stofgehalte van de bodem blijkt geen dominante parameter voor de berekening van de geadsorbeerde fractie van de metalen. De betekenis van adsorptie aan organische stof kan echter indirect in de regressievergelijkingen geïncorporeerd zijn via de CEC, welke een rol speelt als verklarende variabele voor Cd en Zn.
- Om een indruk te krijgen van de betrouwbaarheid van de regressiemodellen is voor elke waarneming het berekende geadsorbeerde gehalte vergeleken met het gemeten gehalte. Voor koper blijkt de afwijking in de hogere concentratie-ranges maximaal een factor van ongeveer 6.5 te bedragen en voor cadmium en zink een factor 4. In de lage concentratie-range wordt voor alle drie de metalen het berekende geadsorbeerde gehalte onderschat, als gevolg van het niet beschouwen van initieel geadsorbeerd metaal.

Tevens zijn de beste modellen toegepast op een velddataset voor een twintigtal licht tot matig verontreinigde Nederlandse bodems. In het algemeen resulteert de berekening van het vaste fase-gehalte in een onderschatting van het gemeten gehalte, hetgeen ten dele te verklaren is doordat in de veldproeven niet het geadsorbeerde gehalte, maar het (hogere) HNO_3 -extraheerbare gehalte gemeten werd. Voor Cd en Zn ligt het gemeten berekende geadsorbeerde gehalte in de range "een factor 2 hoger tot een factor 15 lager" dan het gemeten gehalte en voor Cu in de range "gelijk aan tot factor 20 lager" dan het gemeten gehalte.
- Aangezien de bodemspecifieke parameters als onafhankelijken in de vergelijkingen opgenomen zijn, zijn de vergelijkingen in principe toepasbaar voor elke lokatie. De regressievergelijkingen kunnen worden gebruikt bij
 - de bepaling van het mobiele aandeel ten behoeve van de berekening van uitspoeling van metalen;
 - een schatting van de biobeschikbare fractie;
 - correctie van normen voor bodem- en grondwaterkwaliteit voor (bio)beschikbaarheid.

Alhoewel de vergelijkingen een hoge verklaarde variantie hebben en gebaseerd zijn op een groot aantal gemeten data binnen een brede concentratie-range, is het toepassingsbereik van de vergelijkingen mede afhankelijk van de doelstelling, de tijdschaal en de vereiste nauwkeurigheid. Tevens dient rekening te worden gehouden met discrepanties tussen resultaten uit laboratoriumexperimenten en de realiteit in het veld.

4.2 Aanbevelingen

- Gezien het belang van de tijdschaal, dient toekomstig onderzoek zich te richten op implementatie van de factor tijd in de berekening van mobiliteit en biobeschikbaarheid van verschillende metaalfracties.

- Op de langere termijn moet meer inzicht worden verkregen in het begrip "biobeschikbaarheid". Op de kortere termijn moet worden nagegaan in hoeverre de concentratie (of activiteit van het metaal ion) van het poriënwater de biobeschikbare fractie representeert.
- Ten behoeve van het afleiden van verbeterde correctieformules voor normen voor bodem- en grondwaterkwaliteit moet de betekenis van beschikbaarheid in relatie tot de separate bouwstenen van deze normen (HC50 (Hazardous Concentration voor 50% van de species), opname in (consumptie)planten, effecten ten gevolge van blootstelling via grondingestie) nader worden onderzocht.
- Aangezien verschillen bestaan met andere op basis van regressie afgeleide bodem-generieke sorptie vergelijkingen, met betrekking tot zowel de onafhankelijke parameters die in de vergelijking opgenomen zijn als de parametrisatie, wordt aanbevolen via verder onderzoek nadere aandacht te besteden aan harmonisatie van dergelijke vergelijkingen.

6. LITERATUUR

Amacher, M.C., J. Kotuby-Amacher, H.M. Selim, and I.K. Iskandar. 1986. Retention and release of metals by soils - evaluation of several models. *Geoderma* 38, 131-154.

Atanassova, I.D., 1994. Adsorption and desorption of Cu at high equilibrium concentrations by soil and clay samples from Bulgaria. *Environmental Pollution* 87, 17-21.

Barrow, N.J., 1986a. Testing a mechanistic model. II. The effects of time and temperature on the reaction of zinc with a soil. *Journal of Soil Science* 37, 277-286.

Barrow, N.J., 1986b. Testing a mechanistic model. IV. Describing the effects of pH on zinc retention by soils. *Journal of Soil Science* 37, 295-302.

Barrow, N.J., 1987. The effects of phosphate on zinc sorption by a soil. *Journal of Soil Science* 38. 453-459.

Bar-Yosef, B., 1979. pH-Dependent zinc adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 1095-1099.

Bas, G., M. Pedroli, W.A.C. Maasdam, and J.M. Verstraten. 1990. Zinc in poor sandy soils and associated groundwater. A Case study. *The Science of the Total Environment* 91, 59-77.

Berg, van den R. en J.M. Roels. 1991. Beoordeling van risico's voor mens en milieu bij blootstelling aan bodemverontreiniging. Integratie deelaspecten. RIVM-rapport 725201007.

Blakemore, L.C., P.L. Searle and B.K. Daly. 1987. Methods for chemical analysis of soils. NZ Soil Bureau Scientific Report 80.

Bloom, P.R., 1981. Metal-organic matter interactions in soil. In: *Chemistry in the Soil Environment*. ASA Special Publication Number 40. 129-150.

Boekhold, S. 1992. Fiels scale behaviour of cadmium in soil. PhD-thesis Agricultural University Wageningen, Wageningen, Netherlands.

Boekhold, A.E., and S.E.A.T.M. Van der Zee. 1992. A scaled model validated at the column scale to predict cadmium contents in a spatially variable field soil. *Soil Science* 154, 105-112.

Boekhold, A.E., E.J.M. Temminghoff, and S.E.A.T.M. Van der Zee. 1993. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. *Journal of Soil Science* 44, 85-96.

Bolt, G.H., and M.G.M. Bruggenwert. 1976. Soil Chemistry A. Basic Elements. Elsevier Scientific Publishing Company.

Boumans, L.J.M. en D. Fraters. 1995. Cadmium, chroom, lood, zink en arseen in het freatische grondwater van de zandgebieden van Nederland, onder bos- en heidevelden. RIVM-rapport 712300001.

Buchter, B., B. Davidoff, M.C. Amacher, C. Hinz, I.K. Iskandar, and H.M. Selim. 1989. Correlation of Freundlich K_d and n retention parameters with soils and elements. Soil Science 148, 370-379.

Cardbox Plus version 4.1, 1992. Manual. Business Simulations Limited, London, England.

Cavallero, N., and M.B. McBride. 1978. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 42, 550-556.

Chairidchai, P., and G.S.P. Ritchie. 1990. Zinc adsorption by a lateritic soil in the presence of organic ligands. Soil Sci. Soc. Am. J. 54, 1242-1248.

Chardon, W.J., 1984. Mobiliteit van cadmium in de bodem. Proefschrift, Landbouw Universiteit Wageningen.

Chawla, C.J., M.S. Gangwar, and R.S. Sachan. 1985. Characteristics of adsorption and desorption equilibria of added zinc in mollisols of Uttar Pradesh. J. Indian Soc. Soil Sci. 33, 25-29.

Christensen, T.H., 1984a. Cadmium soil sorption at low concentrations. I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium. Water, Air and Soil Pollution 21, 105-114.

Christensen, T.H., 1984b. Cadmium soil sorption at low concentrations. II. Reversibility, effect of changes in solute composition, and effect of soil aging. Water, Air and Soil Pollution 21, 115-125.

Christensen, T.H., 1985. Cadmium soil sorption at low concentrations. IV. Effect of waste leachates on distribution coefficients. Water, Air and Soil Pollution 26, 265-274.

Christensen, T.H., 1987a. Cadmium soil sorption at low concentrations. V. Evidence of competition by other heavy metals. Water, Air and Soil Pollution 34, 293-303.

Christensen, T.H., 1987b. Cadmium soil sorption at low concentrations. VI. A model for zinc competition. Water, Air and Soil Pollution 34, 305-314.

Dang, Y.P., R.C. Dalal, D.G. Edwards, and K.G. Tiller. 1994. Zinc buffer capacity of vertisols. *Aust. J. Soil Res.* 32, 1231-1242.

Denneman, C.A.J. en C.A.M. van Gestel. 1990. Bodemverontreiniging en bodemecosystemen: voorstel voor C-(toetsings)waarden op basis van ecotoxicologische risico's. RIVM-rapport 725201001.

Dhillon, S.K., P.S. Sidhu, and M.K. Sinha. 1981. Copper adsorption by alkaline soils. *Journal of Soil Science* 32, 571-578.

Dhillon, S.K., and K.S. Dhillon. 1984. Zinc adsorption by alkaline soils. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 32, 250-254.

Di Toro, D.M., J.D. Mahony, P.R. Kirchgraber, A.L. O'Byrne, L.R. Pasquale, and D.C. Piccirilli. 1986. Effects of nonreversibility, particle concentration, and ionic strength on heavy metal sorption. *Environ. Sci. Technol.* 20, 55-61.

Edelman, T. 1984. Achtergrondgehalten van stoffen in de bodem. *Bodembescherming* 34. Staatsuitgeverij Den Haag.

Elrashdi, M.A., and G.A. O'Connor. 1982. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 1153-1158.

Elsokkary, I.H., 1979. The chemical fractionation of soil zinc and its specific and total adsorption by Egyptian alluvial soils. *Plant and Soil* 53, 117-129.

Elzinga, E.J., 1994. De invloed van zure atmosferische depositie op de oplosbaarheid van organische stof in de bodem. *Afstudeerscriptie*. Landbouwniversiteit Wageningen.

Estan, M.T., M.C. Bolarin, y F. Santa Cruz. 1984. Adsorción de cadmio en suelos calizos. Aplicación de las isotermas de Freundlich y Langmuir. *Anales de Edafología y agrobiológica* 43, 1651-1663.

Farrah, H., and W.F. Pickering. 1976. The sorption of copper species by clays. I. Kaolinite. *Aust. J. Chem.* 29, 1167-1176.

Fic, M., and Isenbeck-Schrötter. 1989. Batch studies for the investigation of the mobility of the heavy metals Cd, Cr, Cu, and Zn. *Journal of Contaminant Hydrology* 4, 69-78.

Gerritse, R.G., and W. van Driel. 1984. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and pH in temperate soils. *J. Environ. Qual.* 13, 197-204.

- Goody, D.C., P. Shand, D.G. Kinniburgh, W.H. van Riemsdijk. 1995. Field-based partition coefficients for trace metals in soil solution. *Europ.J.Soil Sci.*, 46: 265-285.
- Harter, R.D., 1983. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 47-51.
- Harter, R.D., 1992. Competitive sorption of cobalt, copper, and nickel ions by a calcium-saturated soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 444-449.
- Hermes U. en G. Brümmer. 1978. Löslichkeit von Schwermetallen in Siedlungsabfällen und Böden in Abhängigkeit von pH-Wert, Redoxbedingungen und Stoffbestand. *Mitteiln. Deutsch.Bodenkundl.Gesellsch.* 27, 23-34.
- Hermes U. en G. Brümmer. 1980. Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierten Siedlungsabfällen. *Landwirtsch.Forschung* 33(4), 408-423.
- Hiemstra, T., and W.H. van Riemsdijk. 1992. Chemical sorption in system soil-water-sediment. Wageningen Agricultural University, Netherlands.
- Higgo, J.J.W., and L.V.C. Rees. 1986. Adsorption of actinides by marine sediments: effect of the sediment/water ratio on the measured distribution ratio. *Environ. Sci. Technol.* 20, 483-490.
- Hinz, C., and H.M. Selim. 1994. Transport of zinc and cadmium in soils: experimental evidence and modeling approaches. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1316-1327.
- Honeyman, B.D., and P.H. Santchi. 1988. Metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.* 22, 862-871.
- Iyengar, B.R.V., and M.E. Raja. 1983. Zinc adsorption as related to its availability in some soils of Karnataka. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 31, 432-438.
- Jahiruddin, M., M.S. Cresser, and N.T. Livesey. 1989. Zinc adsorption on soil as influenced by ignition, hydrochloric acid and sodium carbonate pre-treatments. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 37, 692-699.
- Janssen, B.H., 1984. A simple method for the calculation of decomposition and accumulation of "young" soil organic matter. *Plant and Soil* 76, 297-304.

Janssen, R.P.T., P.J. Pretorius, W.J.G.M. Peijnenburg, and M.A.G.T. van den Hoop. 1996. Determination of field-based partition coefficients for heavy metals in Dutch soils and the relationship of these coefficients with soil characteristics. Dutch National Institute of Health and Environmental Protection, Bilthoven, Netherlands. Report no. 719101023.

Jarvis, S.C., and L.H.P. Jones. 1980. The contents and sorption of cadmium in some agricultural soils of England and Wales. *Journal of Soil Science* 31, 470-479.

Jarvis, S.C., 1981. Copper sorption by soils at low concentrations and relation to uptake by plants. *Journal of Soil Science* 32, 257-269.

Jenne, E.A., 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous and Mn and Fe oxides. *Adv. in Chem. Serie 73*, 337-387.

Joshi, D.C., 1986. Studies on the adsorption and availability of copper in some arid soils. *Plant and Soil* 94, 357-367.

Joshi, D.C., and B.K. Sharma. 1986. Adsorption and desorption of zinc by some sandy soils of arid Rajasthan. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 34, 257-263.

Kim, N.D., and J.E. Fergusson. 1992. Adsorption of cadmium by an aquent New Zealand soil and its components. *Aust. J. Soil Res.* 30, 159-167.

Koppelman, M.H., and J.G. Dillard. 1977. A study of the adsorption of Ni(II) and Cu(II) by clay minerals. *Clays Clay Min.* 25, 457-462.

Krishnasamy, R., and K.K. Krishnamoorthy. 1991. Influence of organic matter on zinc adsorption on vertisols and inceptisols. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 39, 667-671.

Kuo, S., and D.S. Mikkelsen. 1979. Zinc adsorption by two alkaline soils. *Soil Science* 128, 274-279.

Kuo, S., 1990. Cadmium buffering capacity and accumulation in Swiss chard in some sludge amended soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 86-91.

Kuo, S., and E.J. Jellum. 1991. Affinity constants and behavior of Cd sorption in some acid soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 57-58, 369-376.

Kurdi, F., and H.E. Doner. 1983. Zinc and copper sorption and interaction in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 873-876.

Lagas, P. en M.S.M. Groot (ed.). 1996. Bodemkwaliteitskartering van de Nederlandse landbouwgronden. RIVM-rapport 714801003.

Lehman, R.G., and R.D. Harter. 1983. Copper adsorption by soils exposed to desiccation stress. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 1085-1088.

Levi-Minzi, R., G.F. Soldatini, and R. Riffaldi. 1976. Cadmium adsorption by soils. *Journal of Soil Science* 27, 10-15.

Lexmond, Th. M., 1980. The effect of pH on copper toxicity to forage maize grown under field conditions. *Neth. J. Agric. Sci.* 28, 164-183.

Luckner, L., and W.M. Schestakow. 1991. Migration processes in the soil and groundwater zone. Lewis Publishers, Inc., Michigan.

MacKay, D., and B. Powers. 1987. Sorption of hydrophobic chemicals from water: A hypothesis for the mechanism of the particle concentration effect. *Chemosphere* 16, 745-747.

Maguire, M., J. Slavek, I. Vimpany, F.R. Higginson, and W.F. Pickering. 1981. Influence of pH on copper and zinc uptake by soil clays. *Aust. J. Soil Res.* 19, 217-229.

Makaske, G.B., H.A. Vissenberg, J.J.M. Grinsven, A.Tiktak, and F.J. Sauter. 1995. SOTRAS report 4. METRAS: A one-dimensional model for assessment of leaching of trace metals from soil. Model description and results of a case study for Cd in 'De Kempen'. RIVM-rapport 715501005.

Mantoura, R.F.C., A. Dickson, and J.P. Riley. 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Est. Coast. Mar. Sci.* 6, 387-408.

Mattigod, S.V., G. Sposito, and A.L. Page. 1981. Factors affecting the solubilities of trace metals in soils. In: *Chemistry in the Soil Environment*. ASA Special Publication Number 40. 203-221.

Mayer, R., 1978. Adsorptionsisothermen als Regelgrößen beim Transport von Schwermetallen in Böden. *Zeitschrift für Pflanzenernaehrung und Bodenkunde*. 141, 11-28.

McLaren, R.G., and D.V. Crawford. 1973. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 24, 172-181.

McLaren, R.G., and D.V. Crawford. 1973. Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils. *J. Soil Sci.* 24, 443-452.

- McLaren, R.G., J.G. Williams and R.S. Swift. The adsorption of copper by soil samples from Scotland at low equilibrium solution concentrations. *Geoderma* 31, 97-106.
- Mehta, S.C., S.R. Poonia, and R. Pal. 1984. Adsorption and immobilization of zinc in calcium- and sodium-saturated soils from a semiarid region, India. *Soil Science* 137, 108-114.
- Meijden, A.M. van der. 1988. Voorspellingsinstrument grondwatersaneringen. DHV-rapport 2: sorptie van zware metalen in de bodem.
- Milieubalans, 1995. Achtergronden bij: Milieubalans 95. RIVM, Samson Tjeenk Willink bv, Alphen aan den Rijn.
- Milieubalans, 1996. Achtergronden bij: Milieubalans 95. RIVM, Samson Tjeenk Willink bv, Alphen aan den Rijn.
- Min. van VROM. 1994a. Circulaire interventiewaarden bodemsanering, DBO/07494013, 9 mei 1994.
- Min. van VROM. 1994b. Circulaire inwerkingtreding saneringsregeling Wet bodembescherming. DBO/16d94001, 22 december 1994.
- Mittal, S.B., and S.C. Mehta. 1987. Effect of residual phosphorus on zinc sorption by soil. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 35, 527-529.
- Morel, F.F.M., 1983. Principles of aquatic chemistry. Wiley-Intersci., New York.
- Mott, C.J.B., 1988. The inorganic components of the soil. p. 264-269. In: A. Wilde (ed.) *Russell's Soil Conditions and Plant Growth*. 11th edition.
- MPV. 1988. Milieu Programma Voortgangsrapportage 1989-1992. Tweede Kamer vergaderjaar 1988-1989, 20803, nrs. 1-2, Staatsuitgeverij Den Haag.
- Msaky, J.J., and R. Calvet. 1990. Adsorption behavior of copper and zinc in soils: influence of pH on adsorption characteristics. *Soil Science* 150, 513-522.
- Nasseem, M.G., and E. Roszyk. 1977. Studies of copper and zinc forms in some Polish and Egyptian soils. Part III. Total sorption of copper and zinc. *Polish Journal of Soil Science* 11, 43-48.
- Navrot, J., A. Singer, and A. Banin. 1978. Adsorption of cadmium and its exchange characteristics in some Israeli soils. *Journal of Soil Science* 29, 505-511.

NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database version 1.0. 1993. NIST Standard Reference Database 46. US Dept of Commerce, Gaithersburg, MD.

O'Connor, G.A., C. O'Connor, and G.R. Cline. 1984. Sorption of cadmium by calcareous soils: influence of solution composition. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 1244-1247.

Papanicolaou, E.P., and C. Nobeli. 1977. A contribution to the study of $ZnCl^+$ adsorption by soils. *Zeitschrift für Pflanzenernaehrung und Bodenkunde* 140, 543-548.

Pelzer, J. 1989. Der einfluss der Konzentration auf die Verteilung von Blei, Cadmium und Nickel zwischen fester und flüssiger Bodenphase. *Arch. Acker- Pflanzenbau Bodenkd.* 33, 105-110.

Petruzelli, G., G. Guidi, and L. Lubrano. 1978. Organic matter as an influencing factor on copper and cadmium adsorption by soils. *Water, Air and Soil Pollution* 9, 263-269.

Ponnamperuna, F.N., 1972. The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy* 24, 29-96.

Prasad, B., and K. Agarwal. 1991. Adsorption and desorption of zinc on calcareous soils. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 39, 662-666.

Pulford, I.D., 1986. Mechanisms controlling zinc solubility in soils. *Journal of Soil Science* 37, 427-438.

Raikhy, N.P., and P.N. Takkar. 1983. Zinc and copper adsorption by a soil with and without removal of carbonates. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 31, 611-614.

Rana, R.P., and B.D. Kansal. 1983. Sorption and release of cadmium in some sewage irrigated soils. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 31, 439-443.

Rattan, R.K., and D. Sehgal. 1989. Investigations on cadmium adsorption on soils differing in physical and chemical characteristics. *J. Indian Soc. Soil Sci.* Vol. 37, 284-289.

Reinds, G.J., J. Bril, W. de Vries, A. Breeuwsma, and J.E. Groenenberg. 1994. Critical and present loads of cadmium, copper and lead for European forest soils. DLO Winand Staring Centre, Wageningen, Netherlands. Report 96.

Riffaldi, R., R. Levi-Minzi, A. Saviozzi, and M. Tropea. 1983. Sorption and release of cadmium by some sewage sludges. *J. Environ. Qual.* 12, 253-256.

RIVM, 1992. Nationale Milieuverkenning 1990-2010. Hoofdstuk 7.4: verontreiniging door zware metalen. Samson H.d. Tjeenk Willink bv.

- Sanchez-Martin, M.J., and M. Sanchez-Camazano. 1993. Adsorption and mobility of cadmium in natural, uncultivated soils. *J. Environ. Qual.* 22, 737-742.
- Sanders, J.R., 1982. The effect of pH upon the copper and cupric ion concentrations in soil solutions. *Journal of Soil Science* 33, 679-689.
- Sanders, J.R., and M.I. El Kherbawy. 1987. The effect of pH on zinc adsorption equilibria and exchangeable zinc pools in soils. *Environmental Pollution* 44, 165-176.
- Schmitt, H.W., and H. Sticher. 1986. Long-term trend in analysis of heavy metal content and translocation in soils. *Geoderma* 38, 195-207.
- Schulte, A., and F. Beese. 1994. Isotherms of cadmium sorption density. *Journal of Environmental Quality* 23, 712-718.
- Schulte, A., and F. Beese. 1994. Adsorptionsdichte-isothermen von Schwermetallen und ihre ökologische Bedeutung. *Zeitschrift für Pflanzenernaehrung und Bodenkunde* 157, 295-303.
- Selim, H.M., B. Buchter, C. Hinz, and L. Ma. 1992. Modeling the transport and retention of cadmium in soils: multireaction and multicomponent approaches. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 1004-1015.
- Shirwal, A.S., and P.B. Deshpande. 1984. Zinc adsorption isotherms of soils as related to soil properties. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 32, 255-260.
- Shukla, U.C., and S.B. Mittal. 1979. Characterization of zinc adsorption in some soils of India. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 905-908.
- Shuman, L.M., 1975. The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39, 454-458.
- Shuman, L.M., 1986. Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 1438-1442.
- Shuman, L.M., 1988. Effect of removal of organic matter and iron- or manganese-oxides on zinc adsorption by soil. *Soil Science* 146, 248-254.
- Sidhu, A.S., N.S. Randhawa, and M.K. Sinha. 1977. Adsorption and desorption of zinc in different soils. *Soil Science* 124, 211-218.
- Sidle, R.C., and L.T. Kardos. 1977. Adsorption of copper, zinc and cadmium by a forest soil. *J. Env. Quality* 6, 313-317.

Singh, M.V., and I.P. Abrol. 1985. Solubility and adsorption of zinc in a sodic soil. *Soil Science* 140, 406-411.

Singh, R.R., B. Prasad, and H. Sinha. 1990. Adsorption and supply parameter of copper in calcareous soils. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 38, 646-651.

Soon, Y.K., 1981. Solubility and sorption of cadmium in soils amended with sewage sludge. *Journal of Soil Science* 32, 85-95.

Szymura, I., and W. Wisniewski. 1983. Total and specific sorption of zinc by some Polish soils. *Polish Journal of Soil Science* 16, 91-97.

Tiller, K.G., J.L. Honeysett, and M.P.C. de Vries. 1972. Soil zinc and its uptake by plants II. Soil Chemistry in relation to prediction of availability. *Aust. J. Soil Res.* 10, 151-164.

Trehan, S.P., and G.S. Sekhon. 1977. Effect of clay, organic matter and CaCO_3 content on zinc adsorption by soils. *Plant and Soil* 46, 329-336.

Udo, E.J., H.L. Bohn, and T.C. Tucker. 1970. Zinc adsorption by calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34, 405-407.

Vissenberg, H.A. en J.J.M. Van Grinsven. 1995. Een eenvoudige rekenmethode voor de schatting van bodemaccumulatie en maximaal toelaatbare bodembelasting van zware metalen en organische stoffen (SOACAS). RIVM-rapport 715501006.

De Vries, W., and E.E.J.M. Leeters. 1994. Effects of acid deposition on 150 forest stands in the Netherlands. Chemical composition of the humus layer, mineral soil, and soil solution. DLO Winand Staring Centre, Wageningen, Netherlands. Report 69.

De Vries, W., 1994. Soil response to acid deposition at different regional scales. PhD-thesis. Wageningen Agricultural University, Wageningen, Netherlands.

Wada, K., and A. Abd-Elfattah. 1979. Effects of cation exchange material on zinc adsorption by soils. *Journal of Soil Science* 30, 281-290.

Waitz, M.F.W., and H.J. Percival. 1993. Sorption behaviour of Cu, Pb, Zn, and Cd in three heavy-metal-amended soils using CaCl_2 -extracts and soil solutions. Manaaki Whenua Landcare Research, New Zealand.

Wösten, J.H.M., M.H. Bannink, en J. Beuving. 1986. Waterretentie- en doorlatendheidskarakteristieken van boven- en ondergronden in Nederland. Winand Staring Centre, Wageningen, Nederland. Rapport 18.

Yadav, D.V., 1987. A comparison of Freundlich, Langmuir and Temkin equations to describe phosphate and zinc adsorption by soils. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 35, 121-125.

Zabowski, D., and R.J. Zasoki. 1987. Cadmium, copper and zinc adsorption by a forest soil in the presence of sludge leachate. *Water, Air and Soil Pollution* 36, 103-113.

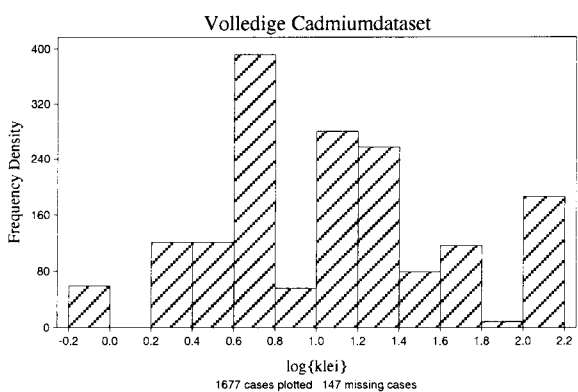
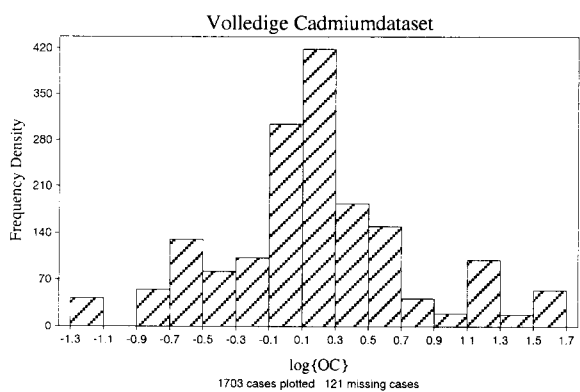
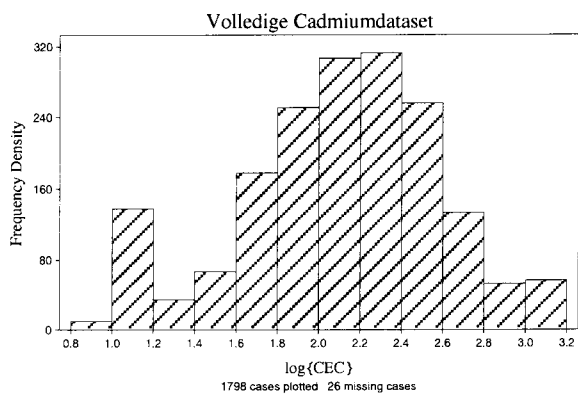
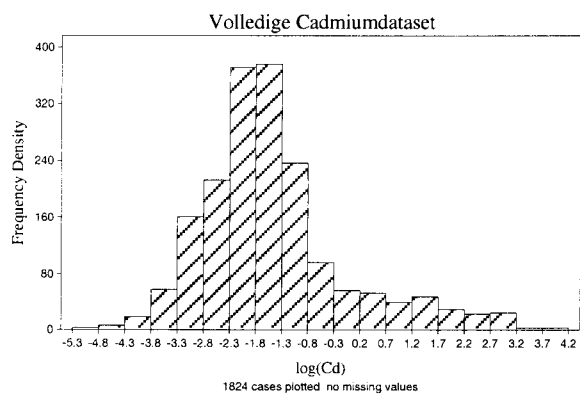
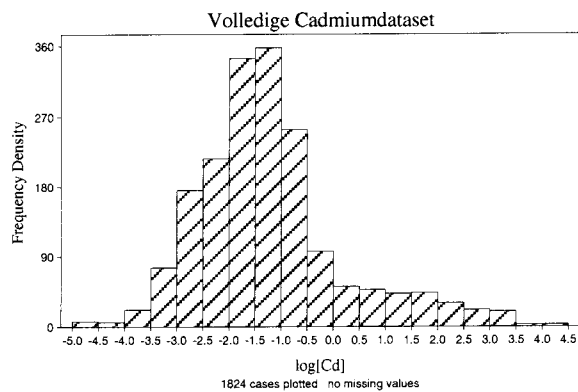
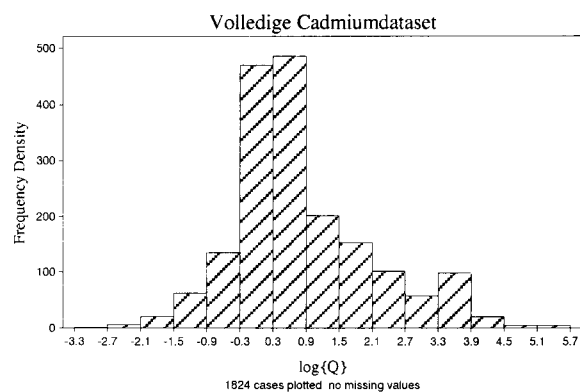
Zachara, J.M., S.C. Smith, C.T. Resch, and C.E. Cowan. 1992. Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminium oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 1074-1084.

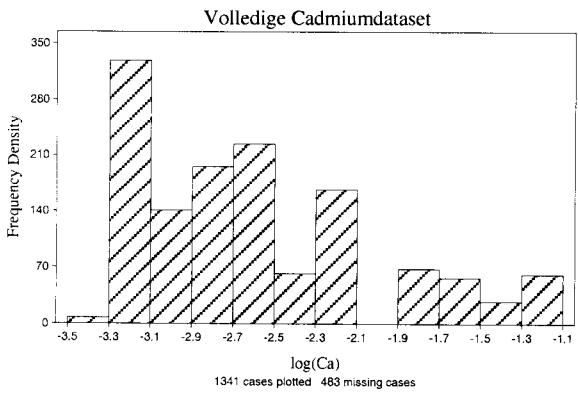
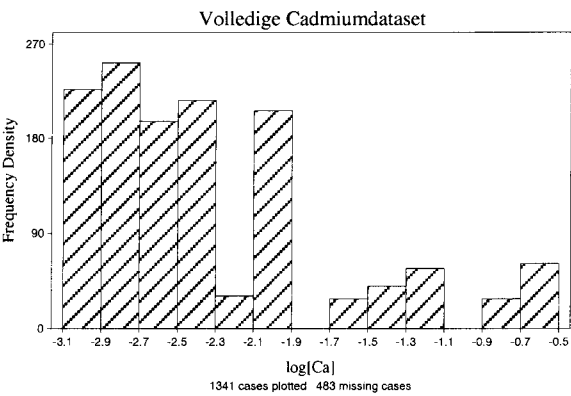
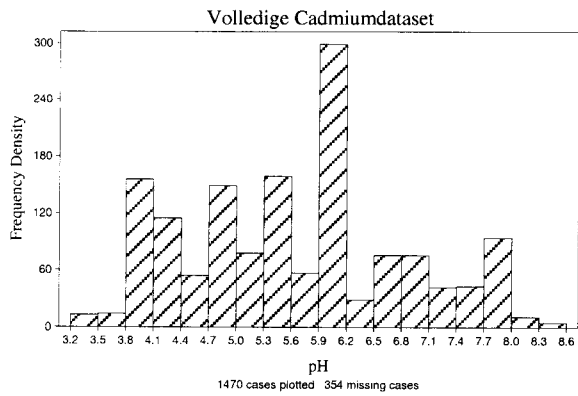
Zachara, J.M., S.C. Smith, J.P. McKinley, and C.T. Resch. 1993. Cadmium sorption on specimen and soil smectites in sodium and calcium electrolytes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 1491-1501.

BIJLAGEN

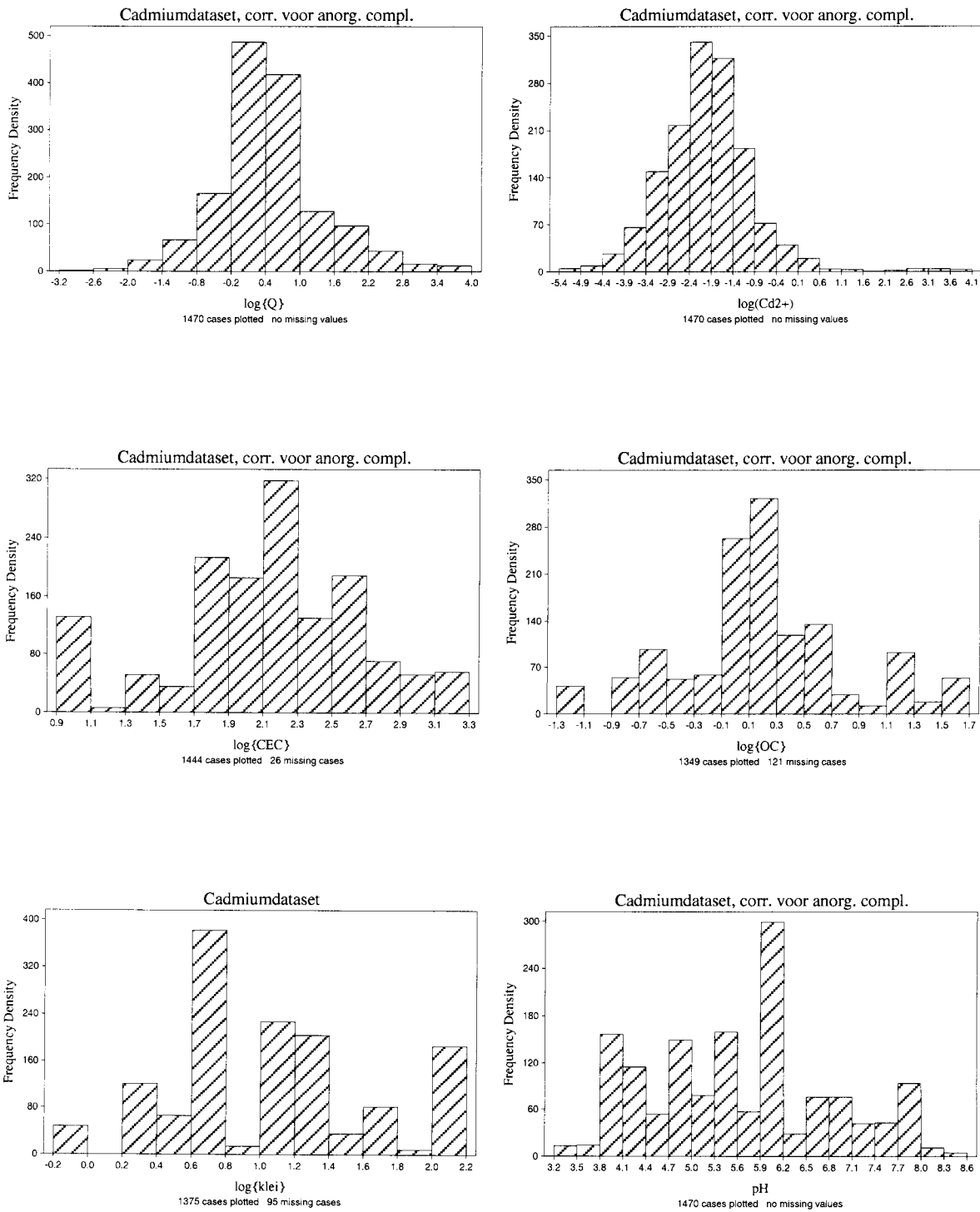
Bijlage I: histogrammen van de verschillende cadmiumdatasets

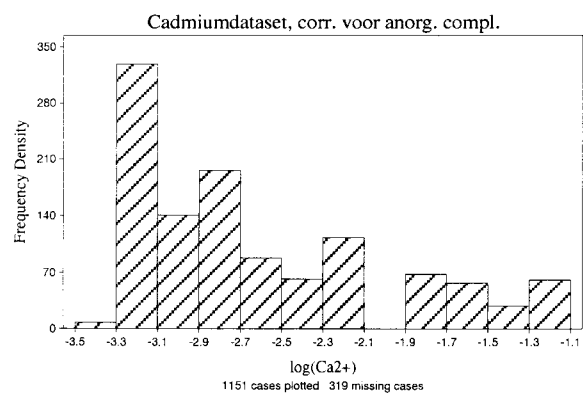
volledige cadmiumdataset.

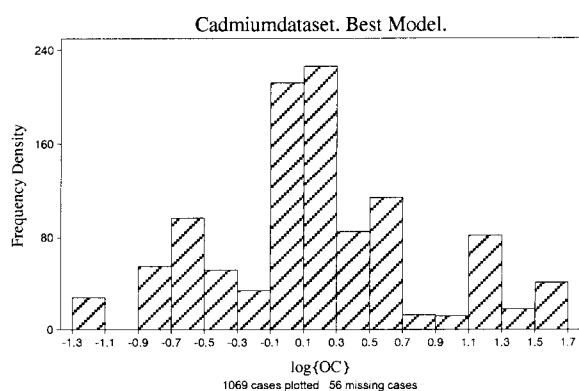
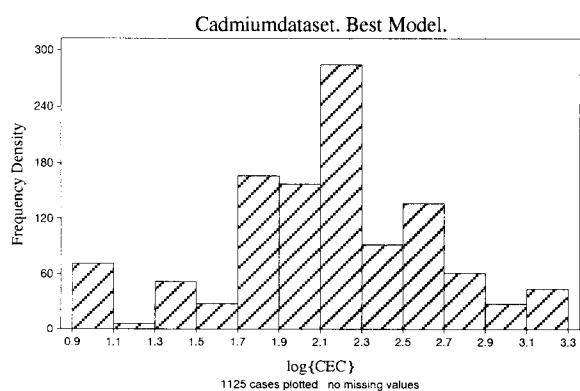
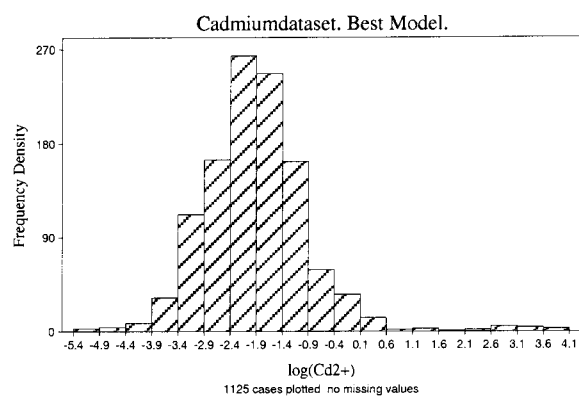
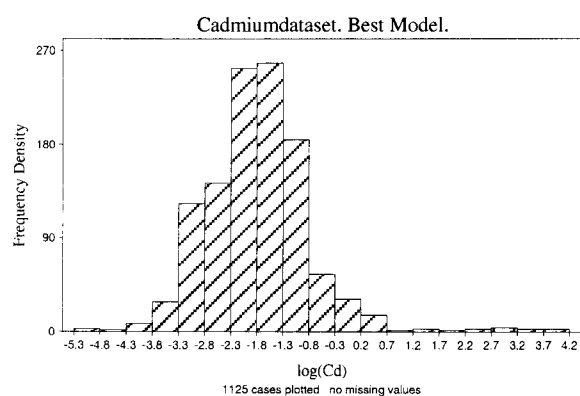
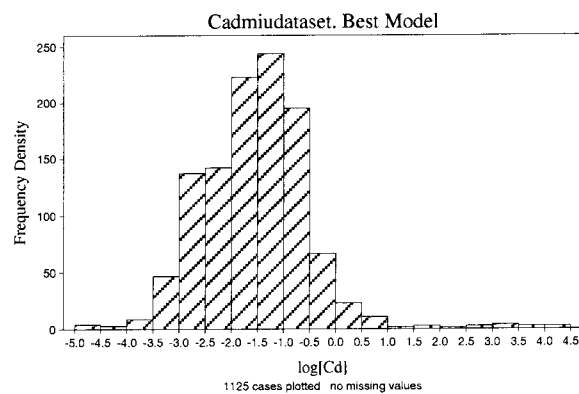
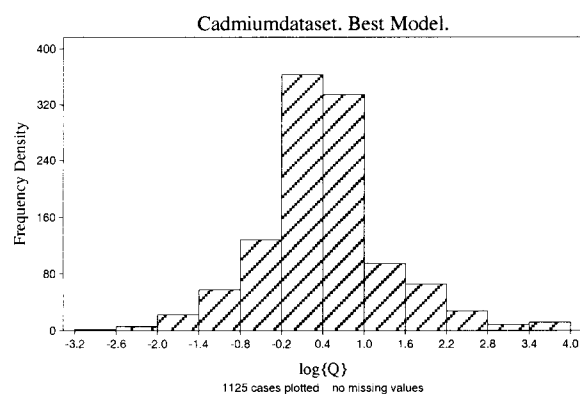


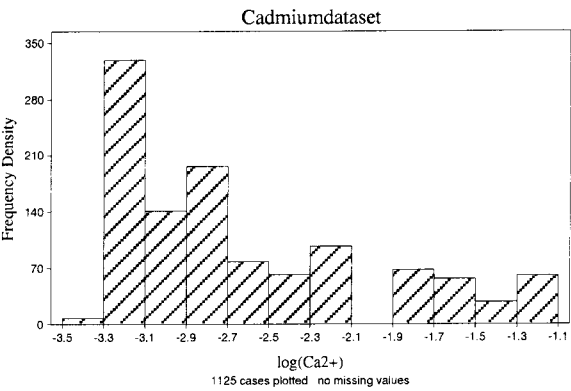
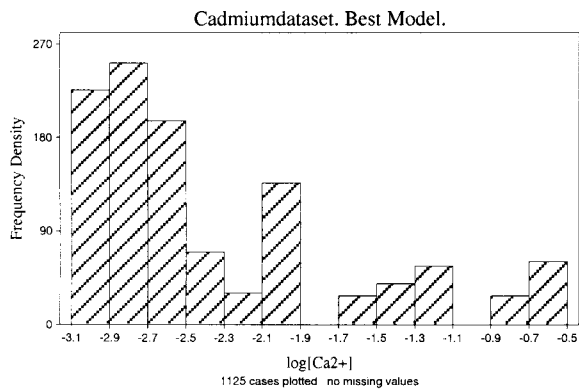
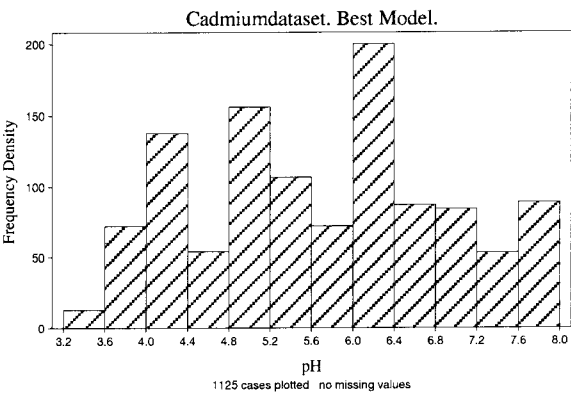
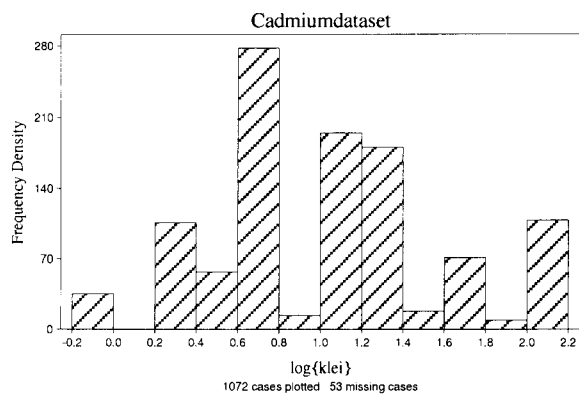


Cadmiumdataset met correctie voor anorganische complexatie (punten met bekende pH).



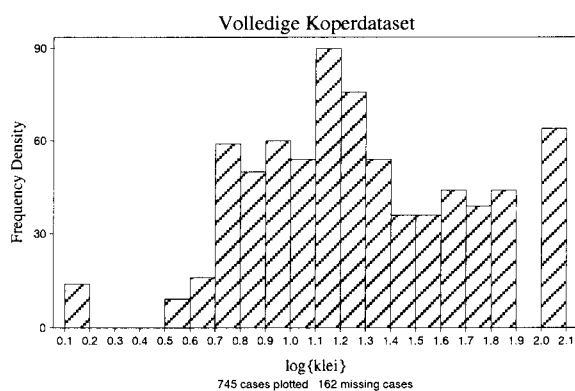
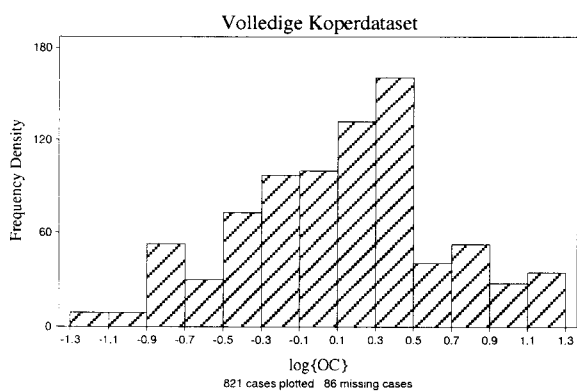
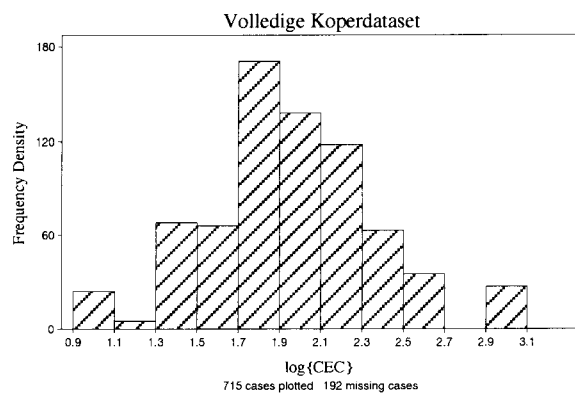
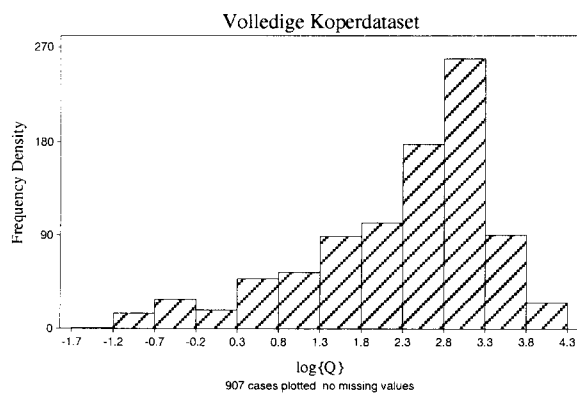
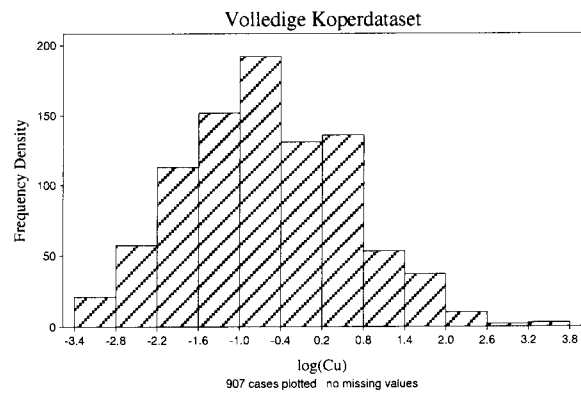
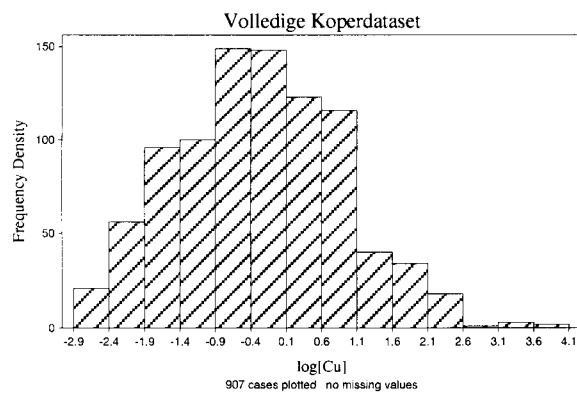


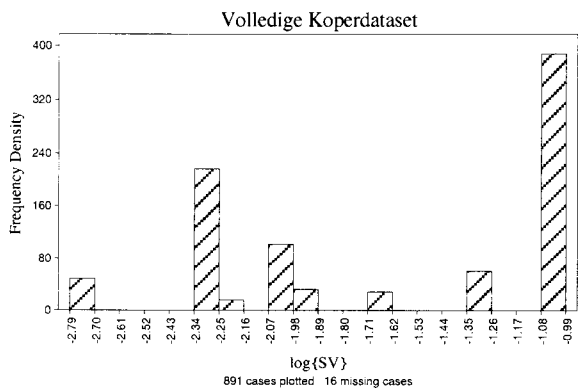
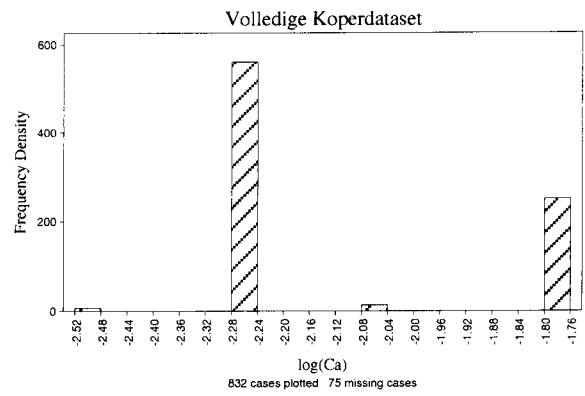
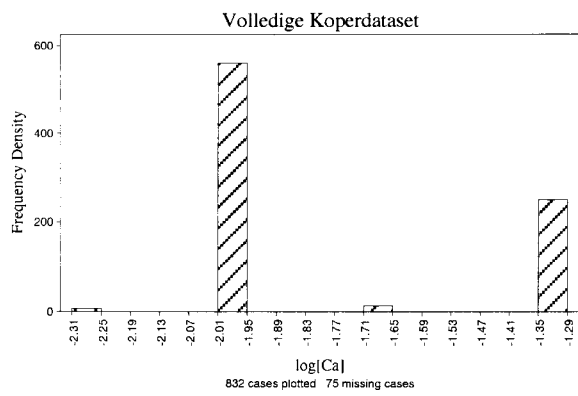
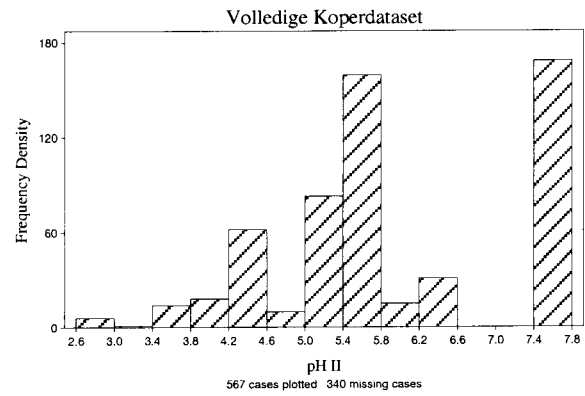
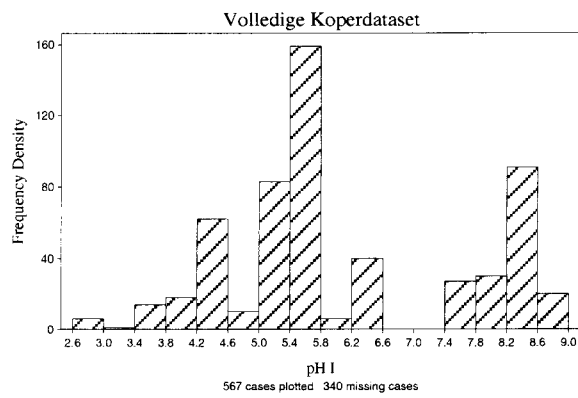
Beste model cadmiumdataset.



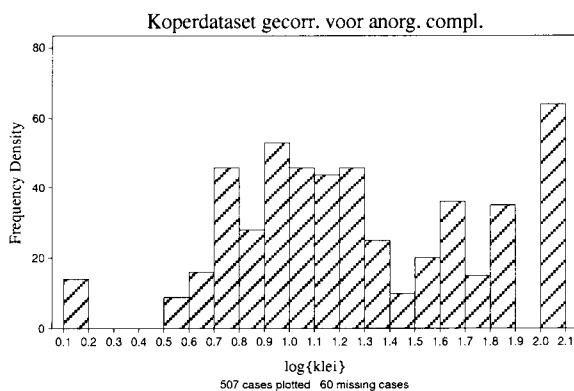
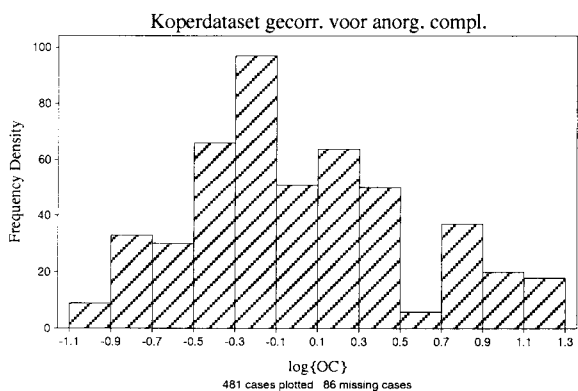
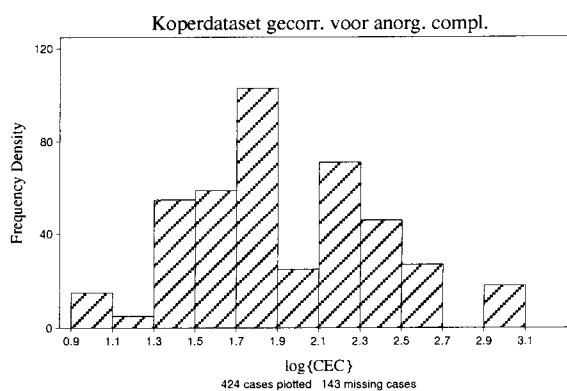
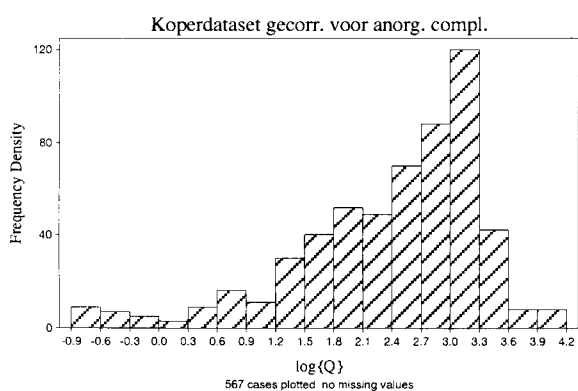
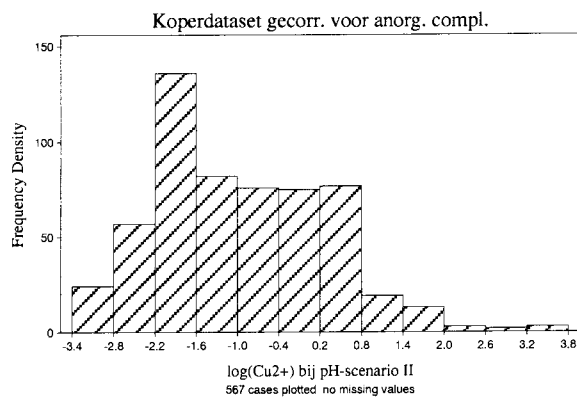
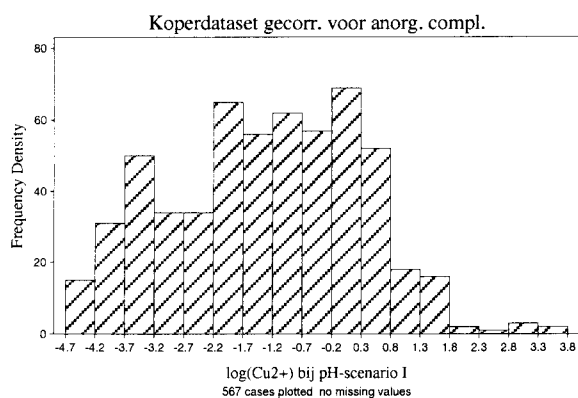
Bijlage II: histogrammen van de verschillende koperdatasets

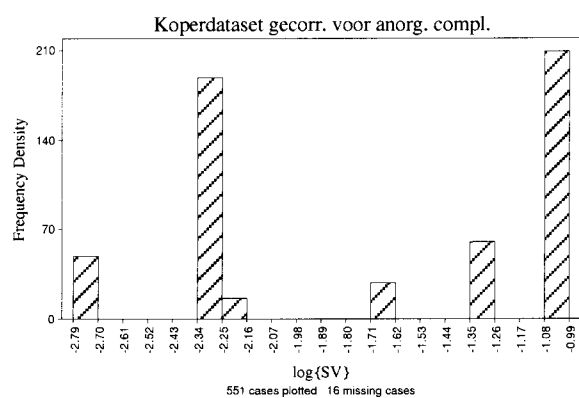
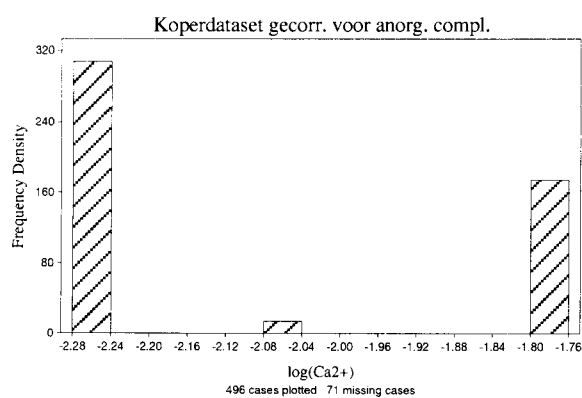
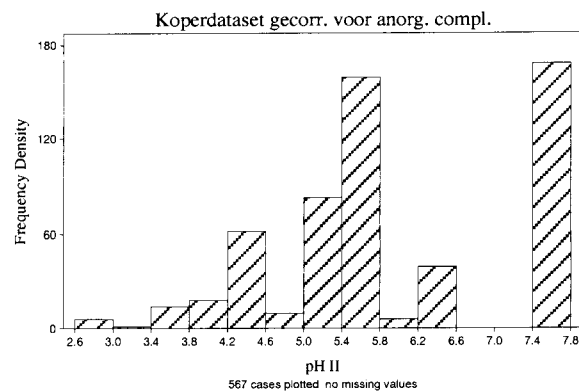
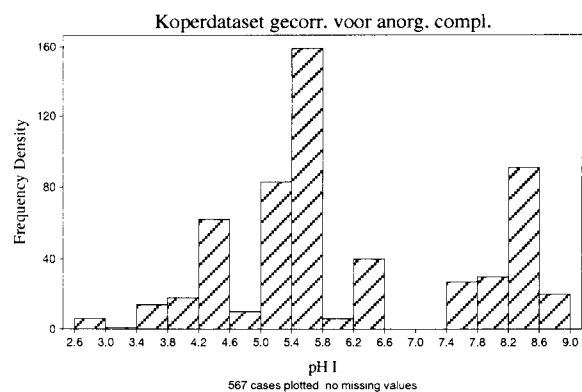
Volledige koperdataset



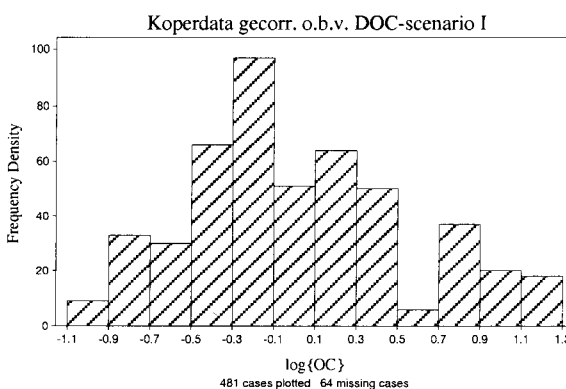
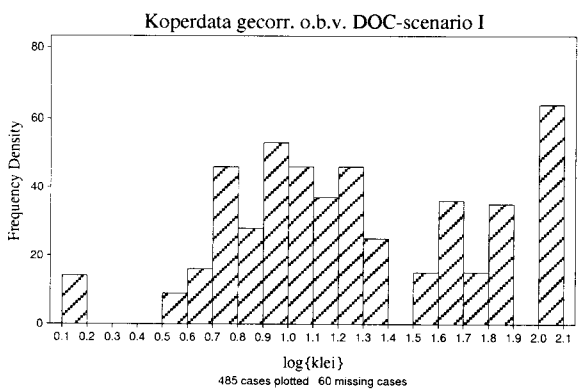
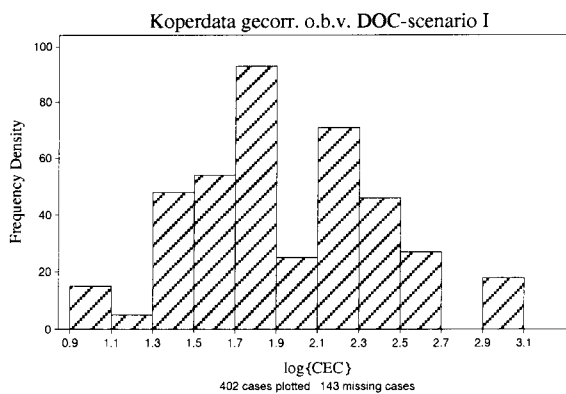
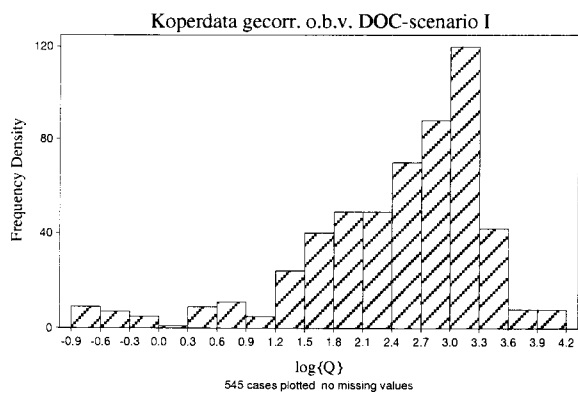
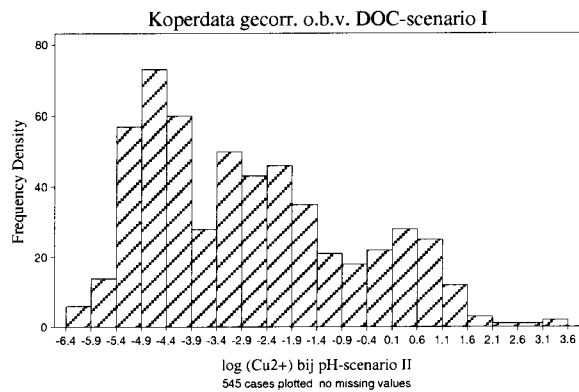
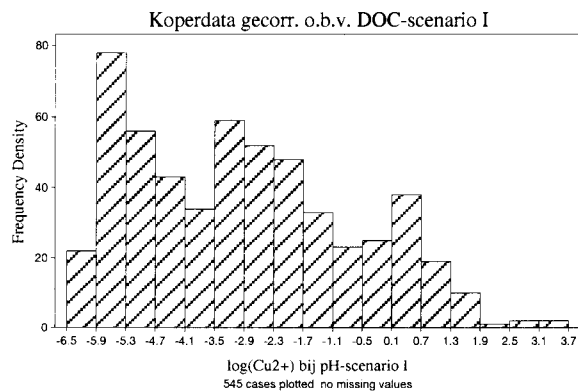


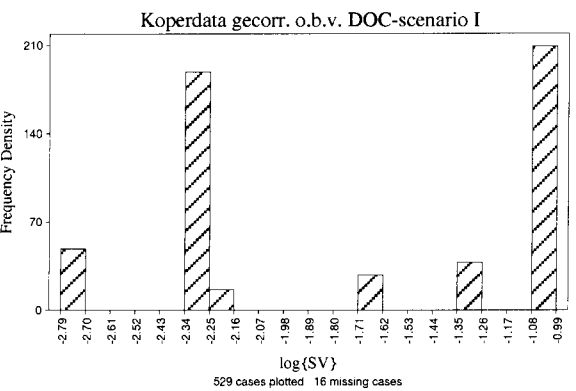
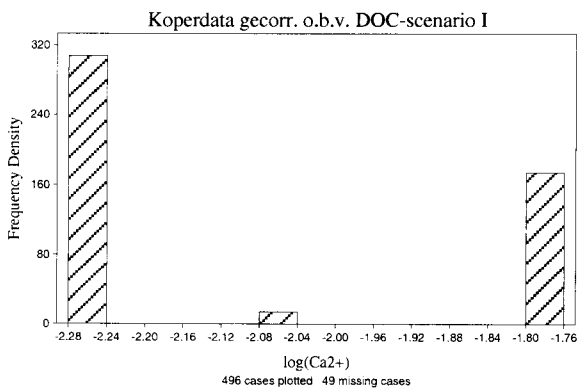
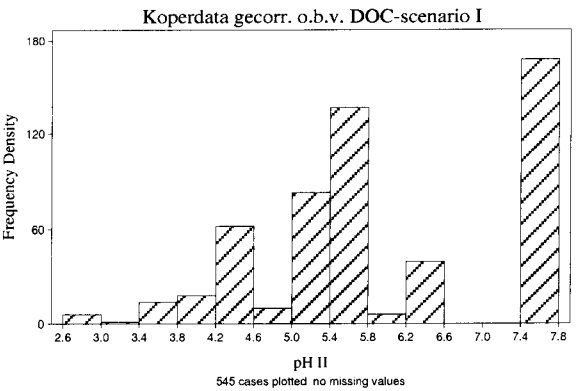
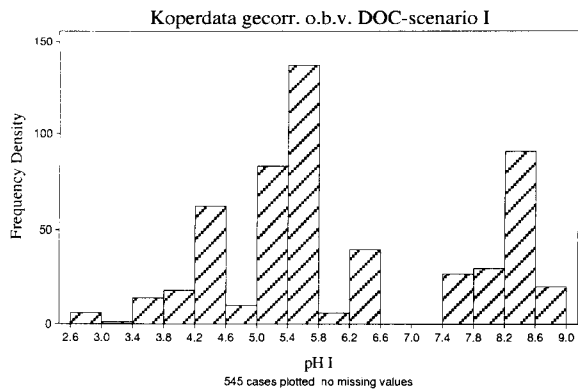
Dataset gecorrigeerd voor anorganische complexatie.



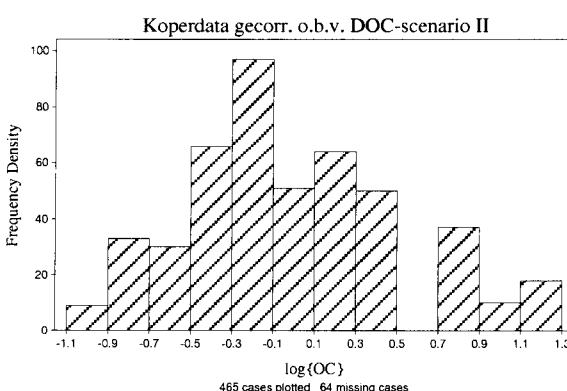
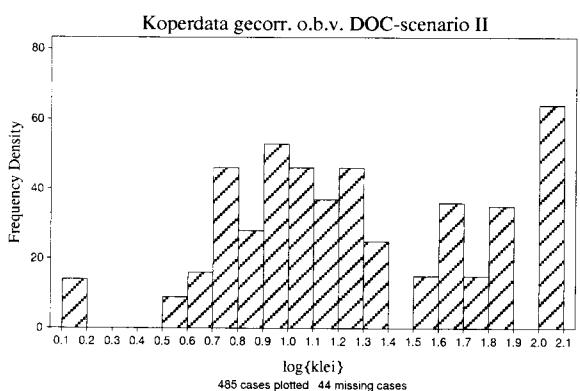
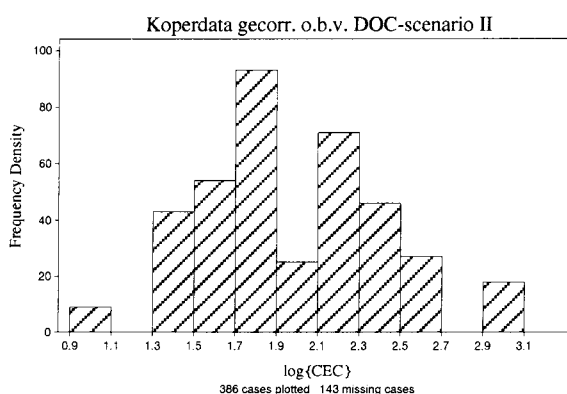
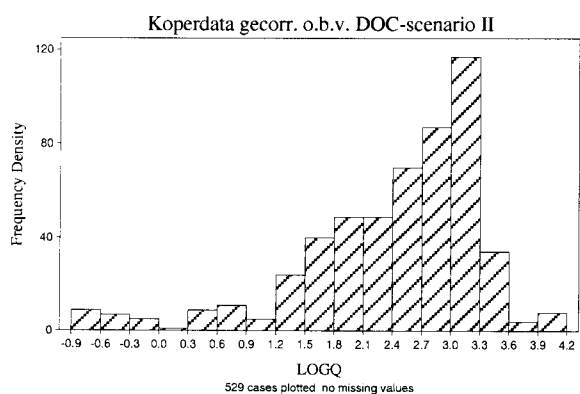
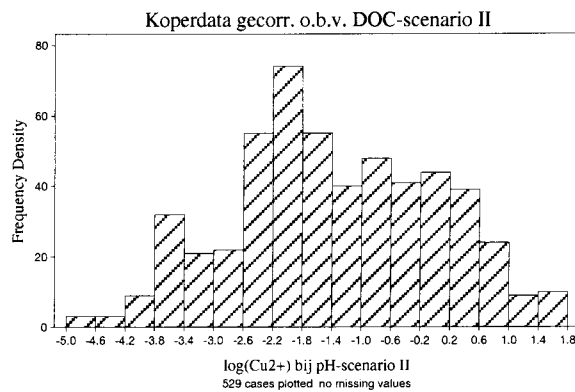
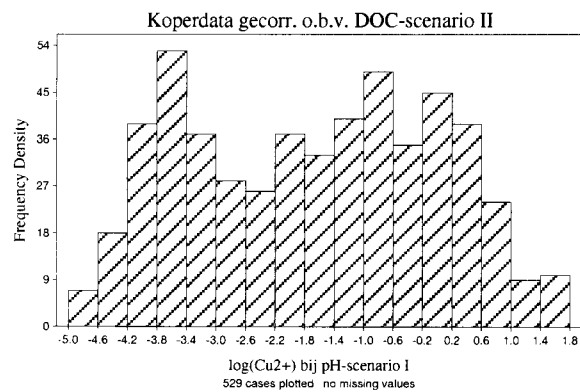


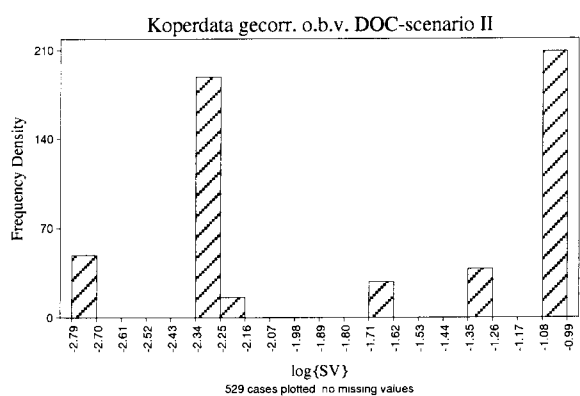
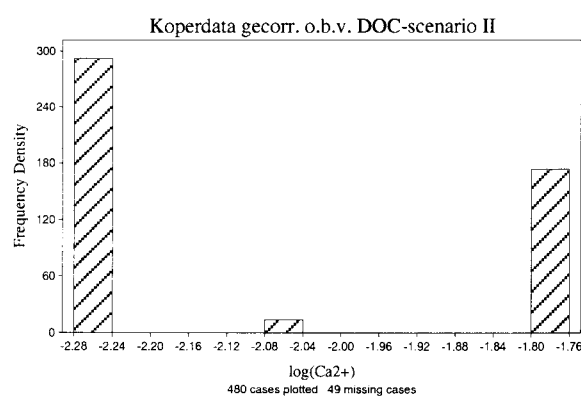
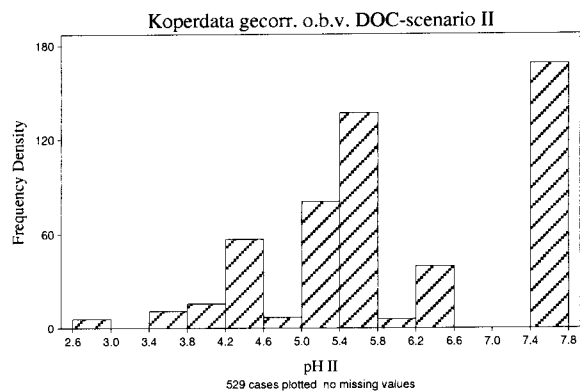
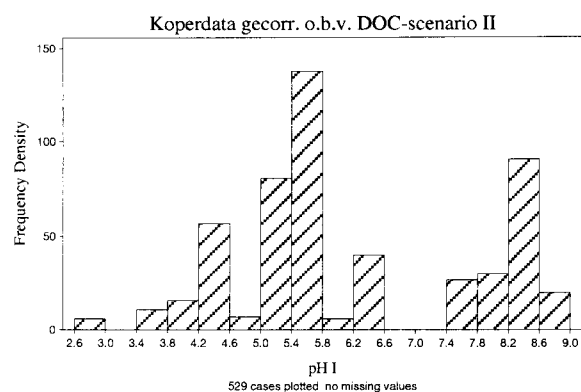
Dataset gecorrigeerd voor anorganische complexatie en organische complexatie volgens DOC-scenario I (maximale DOC-scenario).



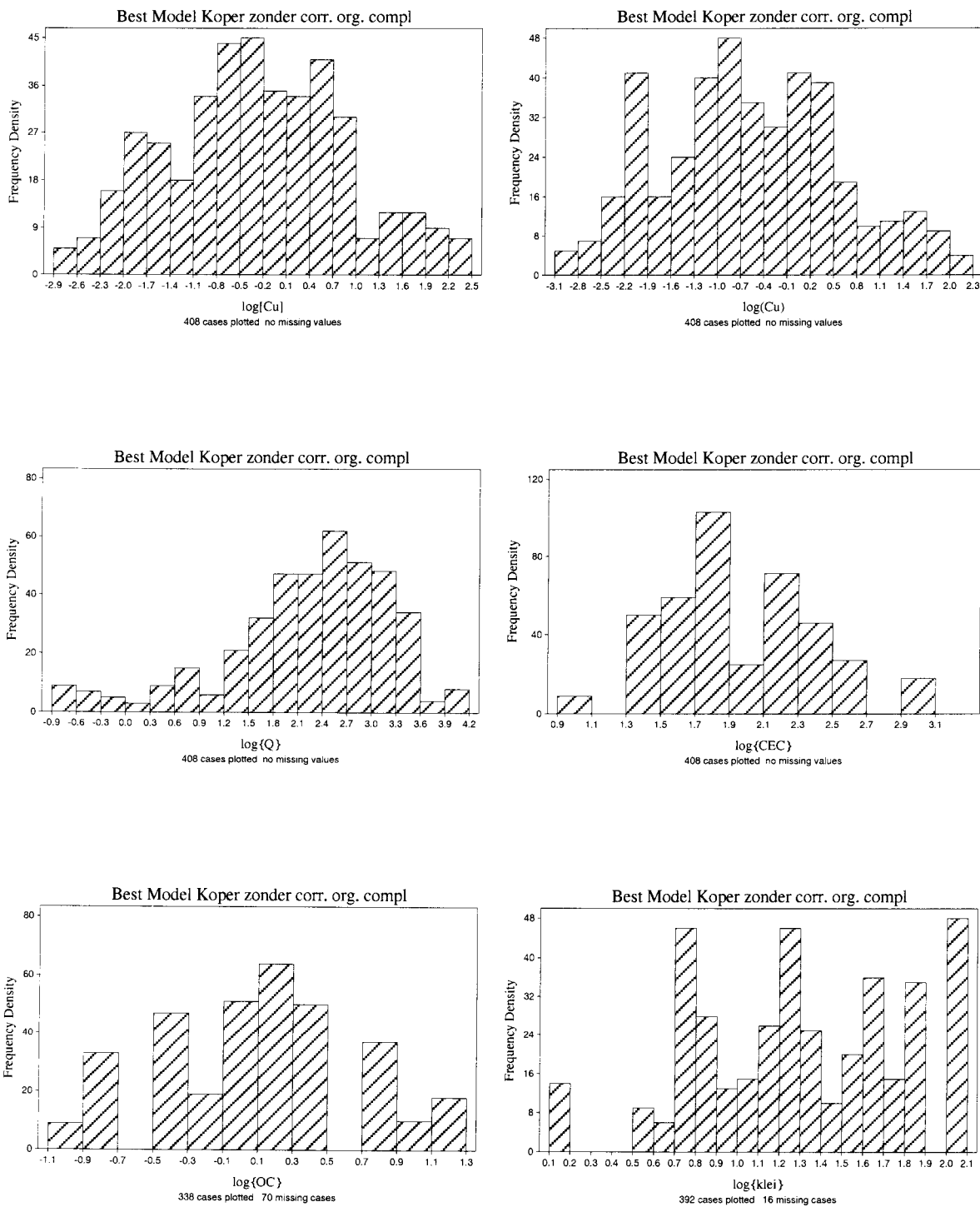


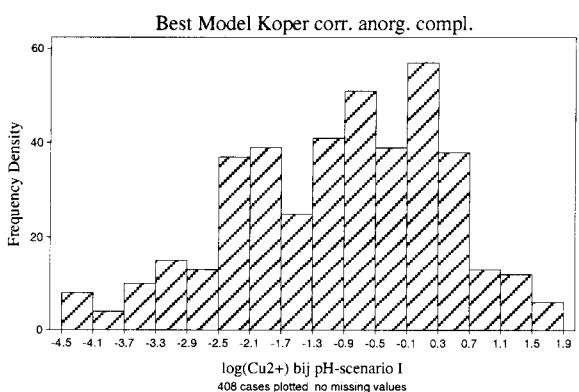
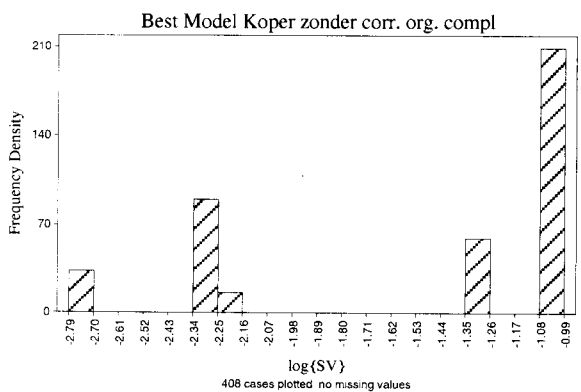
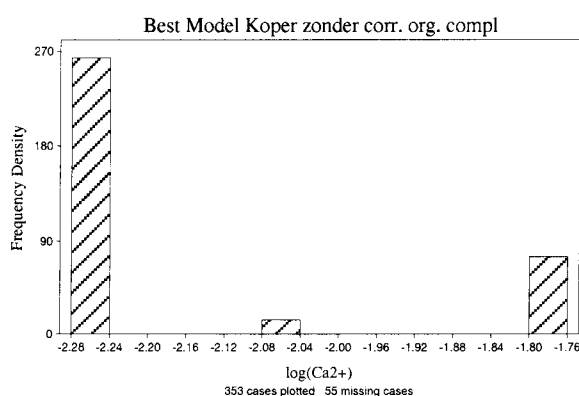
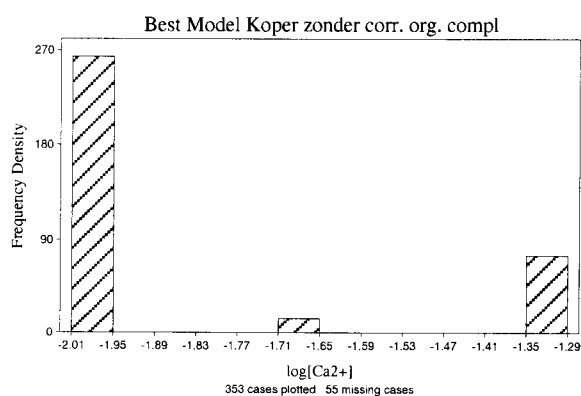
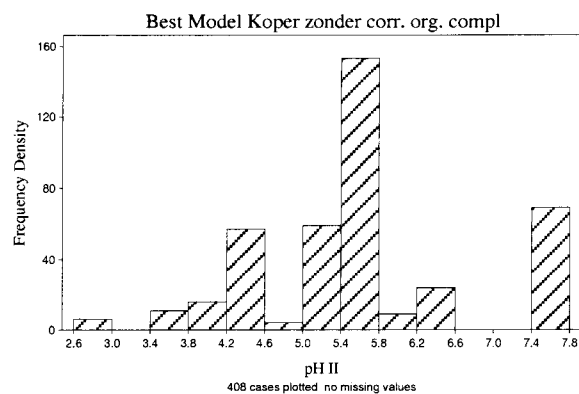
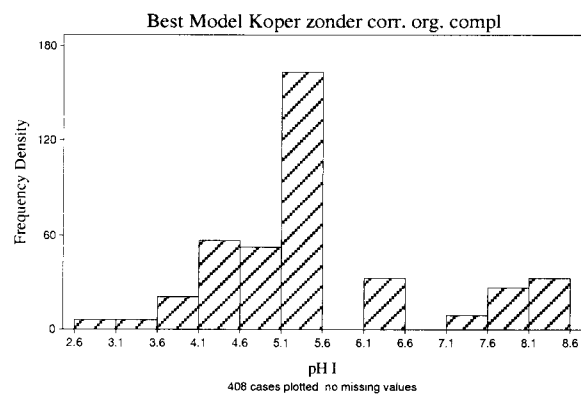
Dataset gecorrigeerd voor anorganische complexatie en organische complexatie op basis van DOC-scenario II (minimale DOC-scenario).

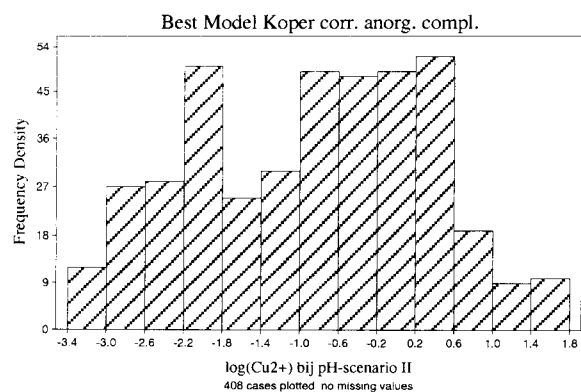




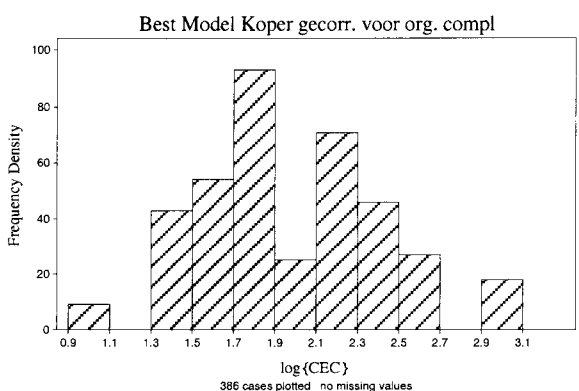
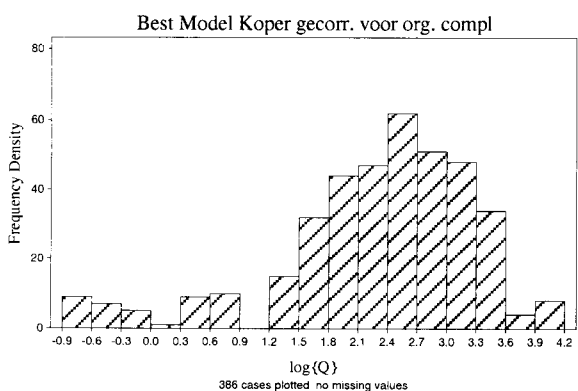
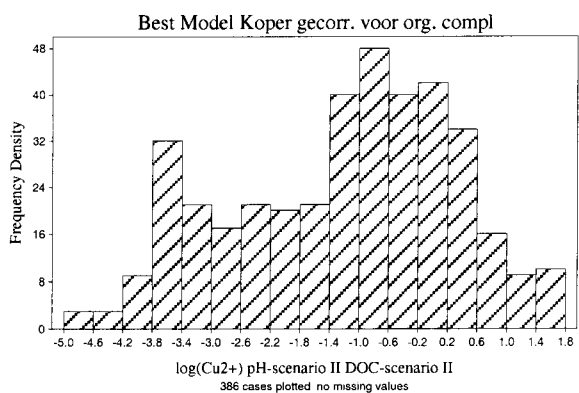
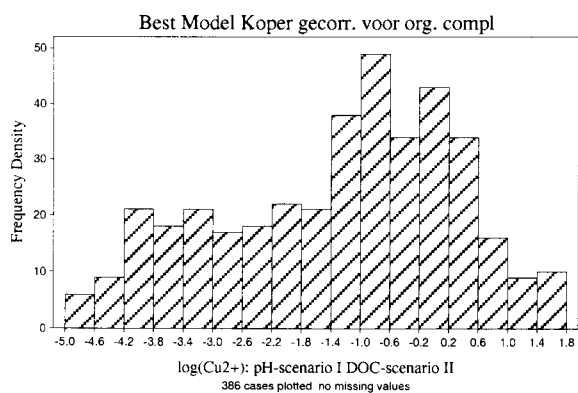
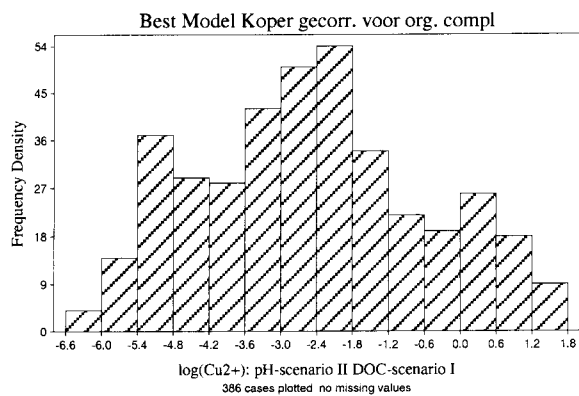
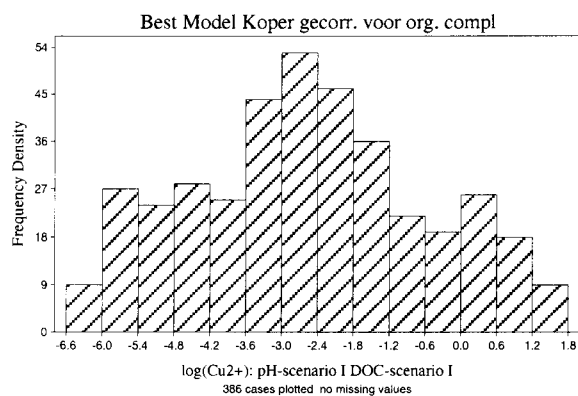
Beste Model Datasets van de datasets waarin niet gecorrigeerd is voor organische complexatie.

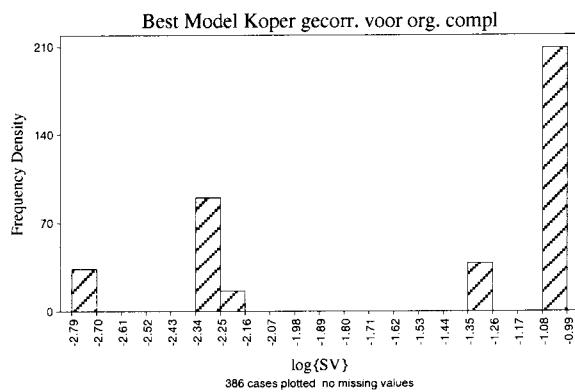
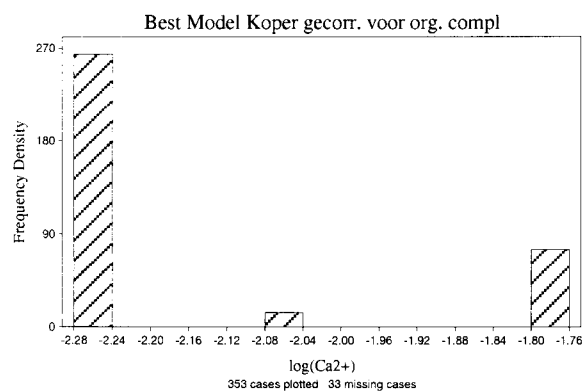
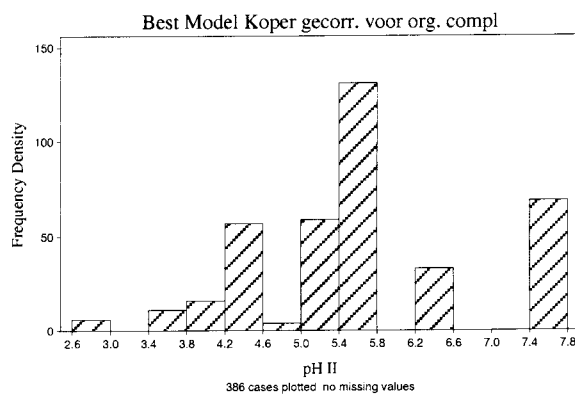
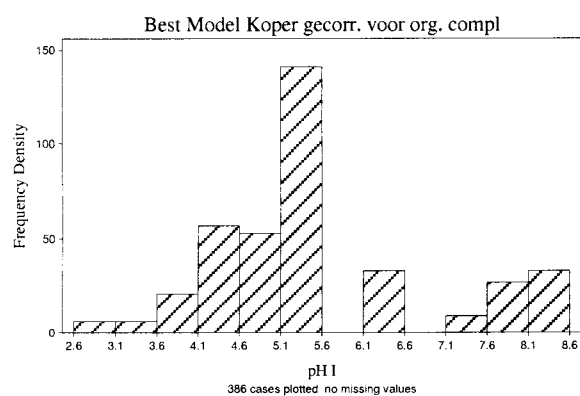
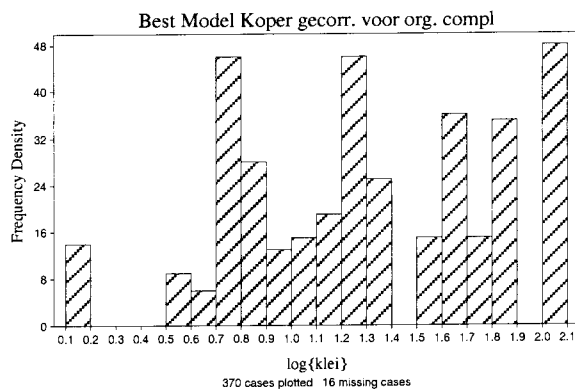
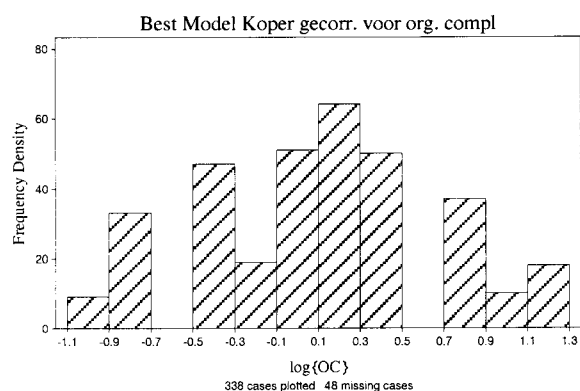






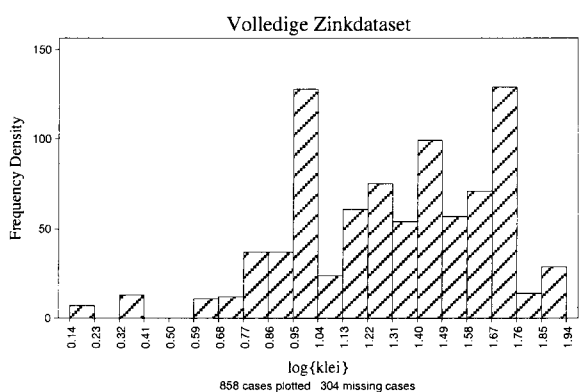
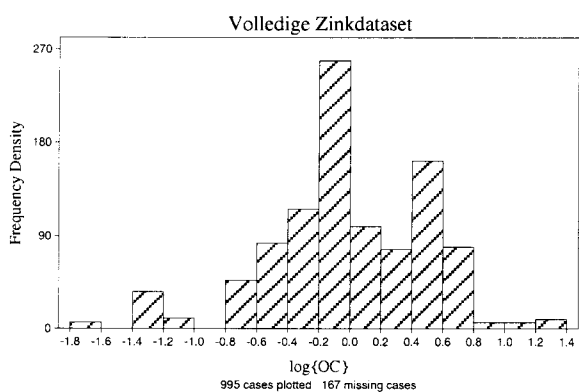
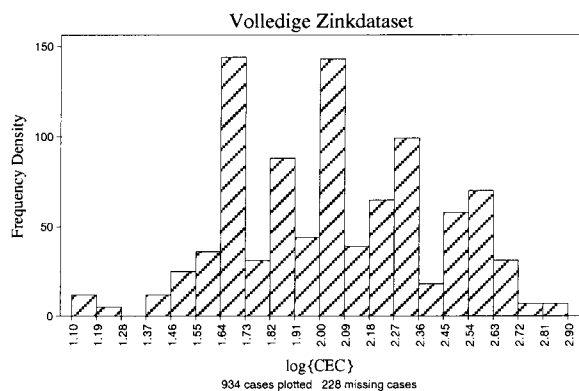
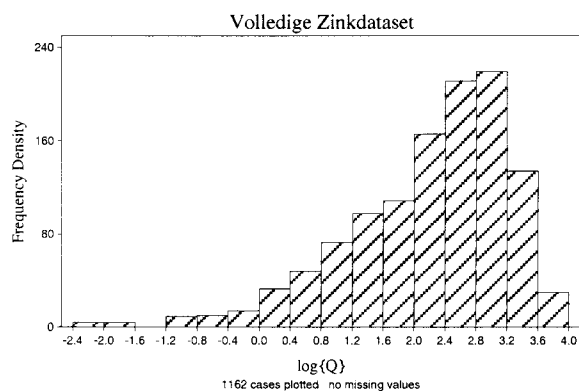
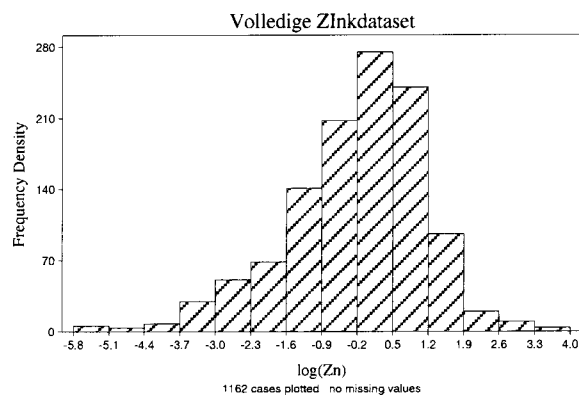
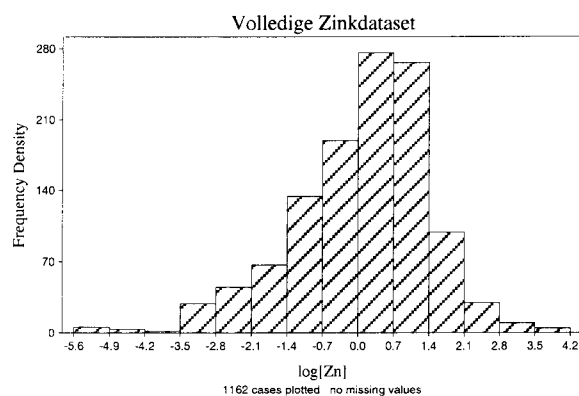
Beste Model Koperdatasets van de datasets waarin is gecorrigeerd voor zowel anorganische als organische complexatie.

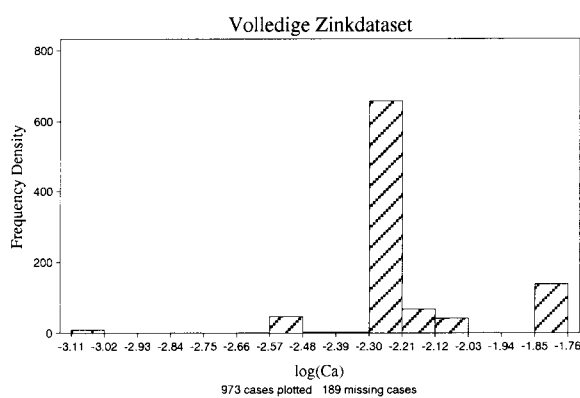
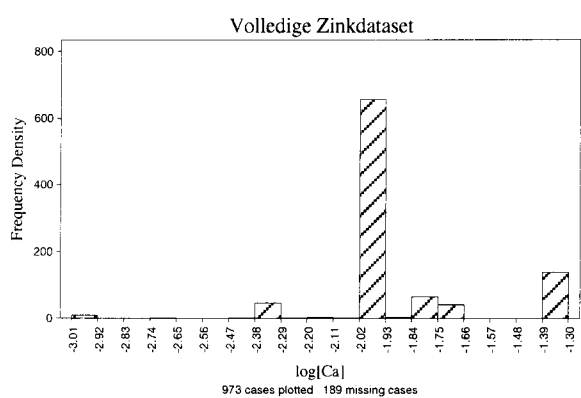
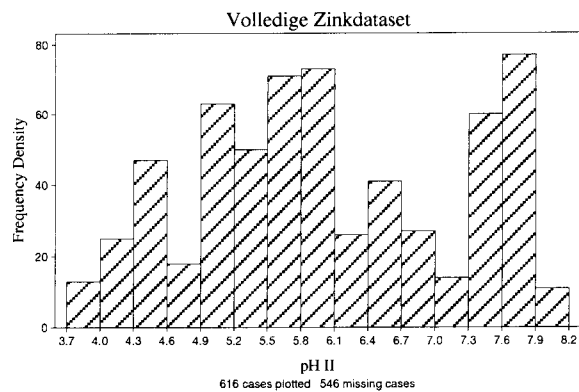
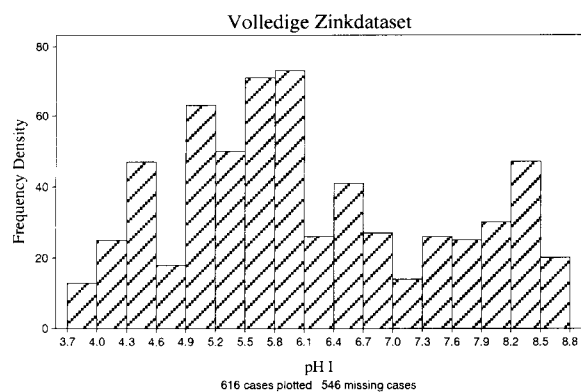




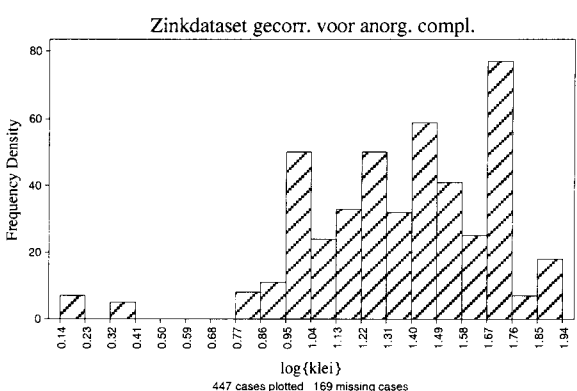
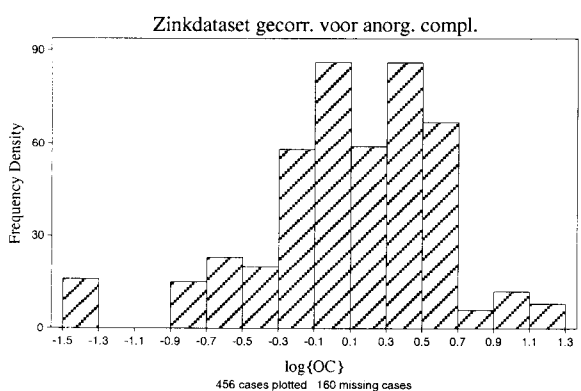
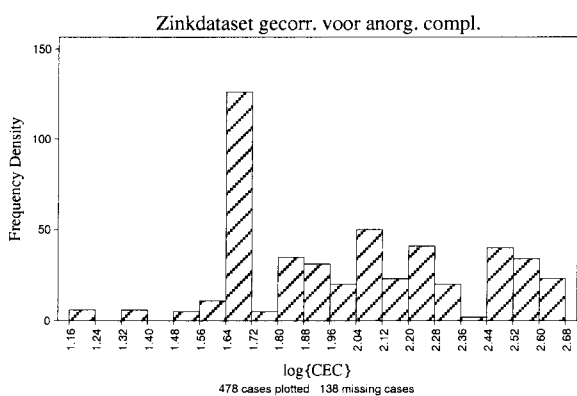
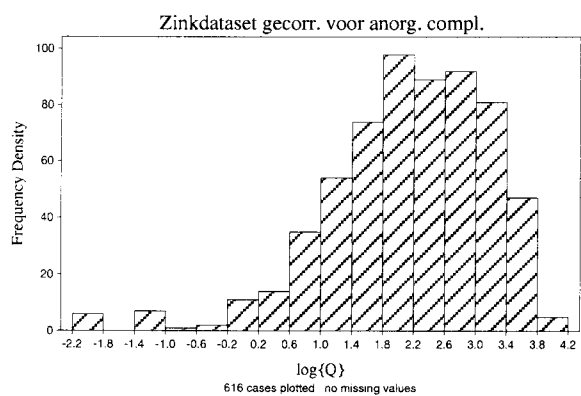
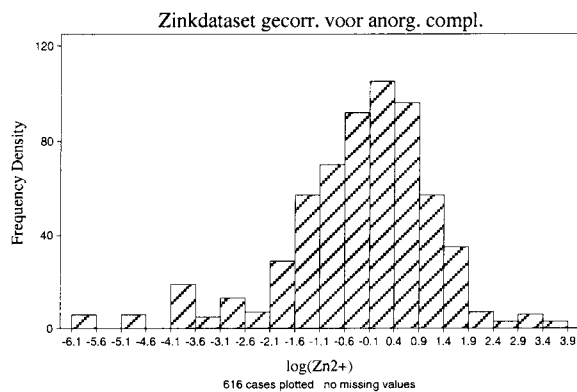
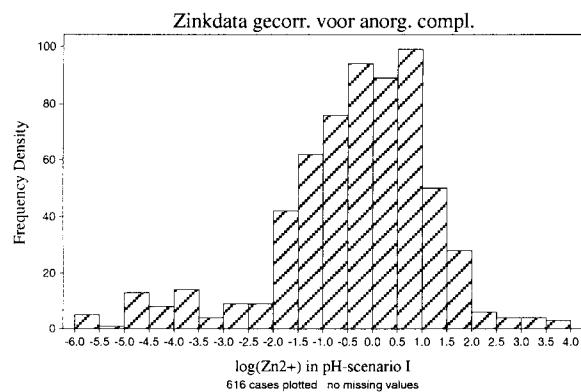
Bijlage III: histogrammen van de verschillende zinkdatasets

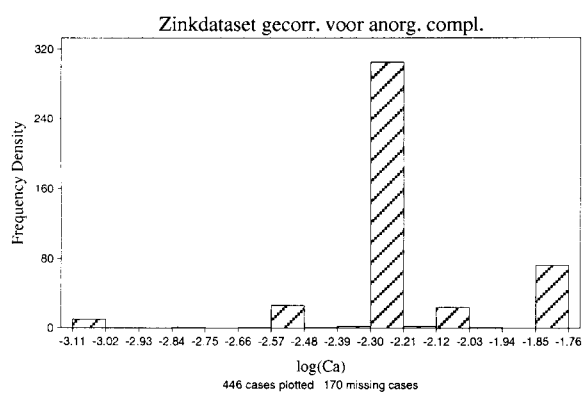
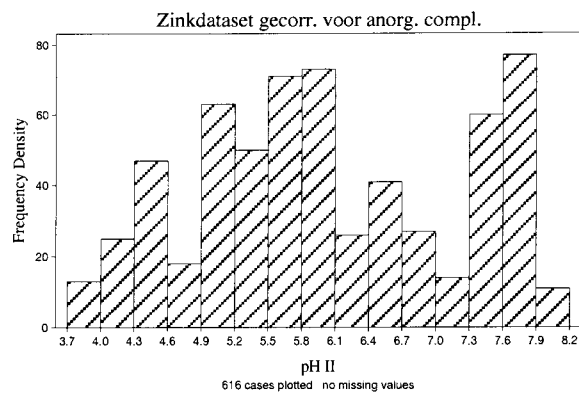
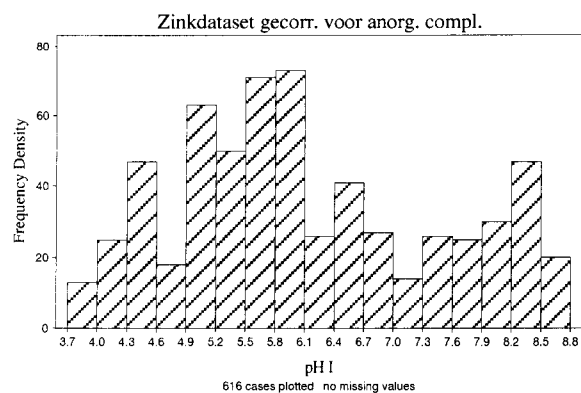
Volledige zinkdataset



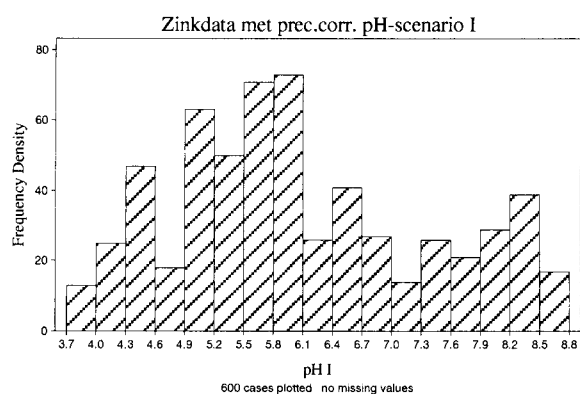
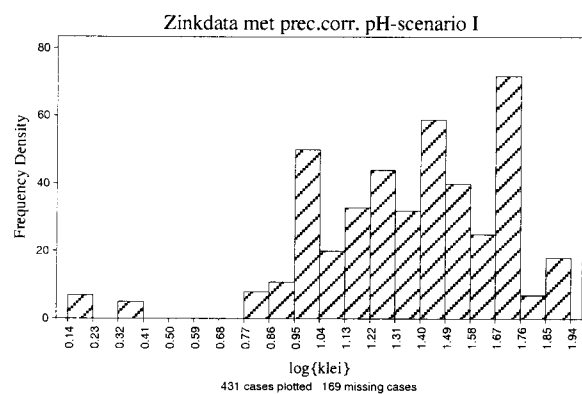
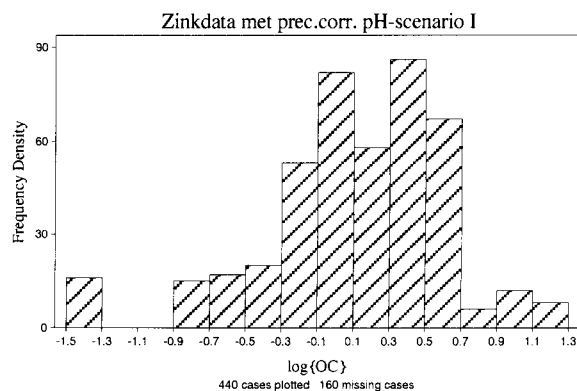
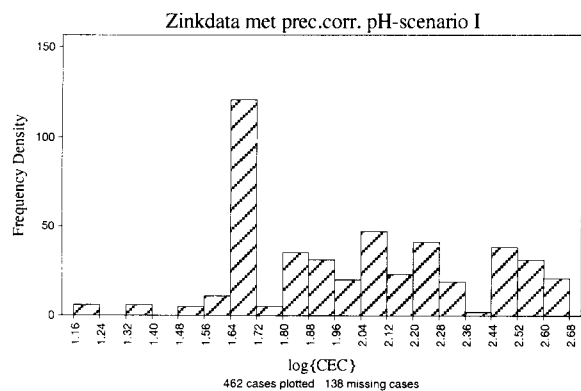
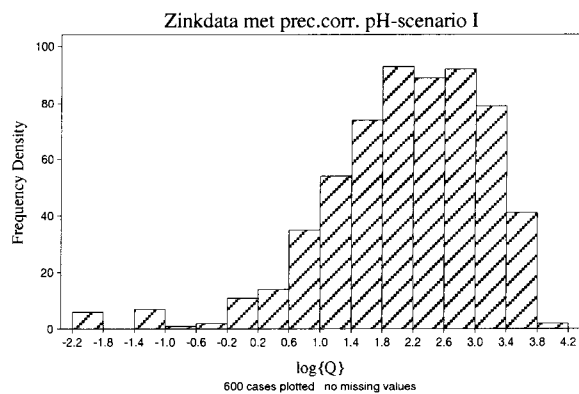
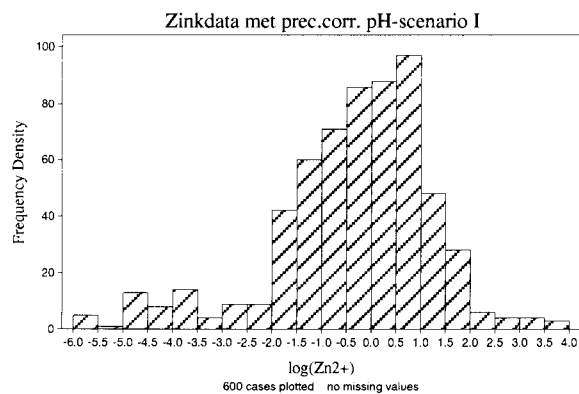


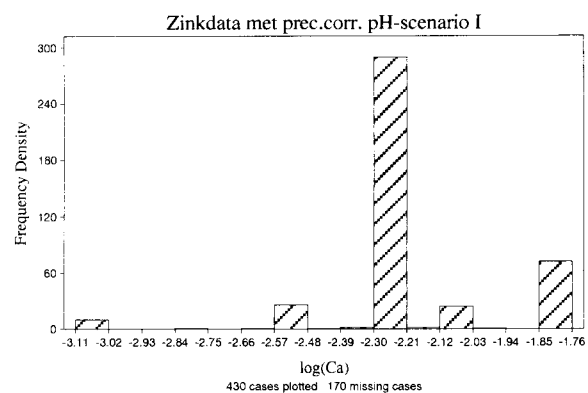
Datasets gecorrigeerd voor anorganische complexatie, inclusief de datapunten met overschrijding van het oplosbaarheidsproduct van één of meer zinkprecipitaten.



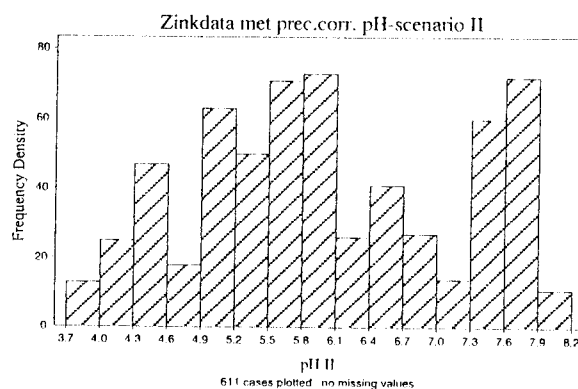
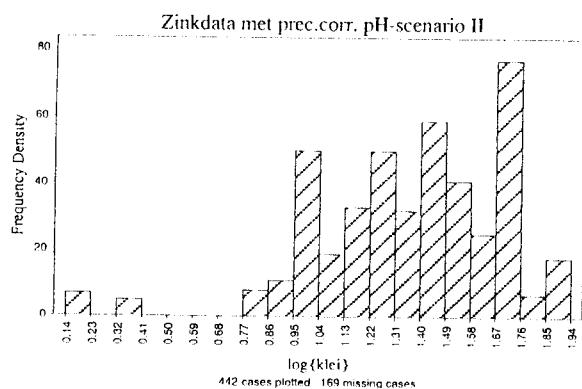
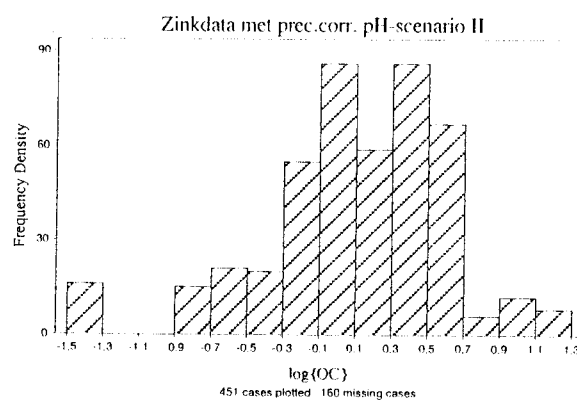
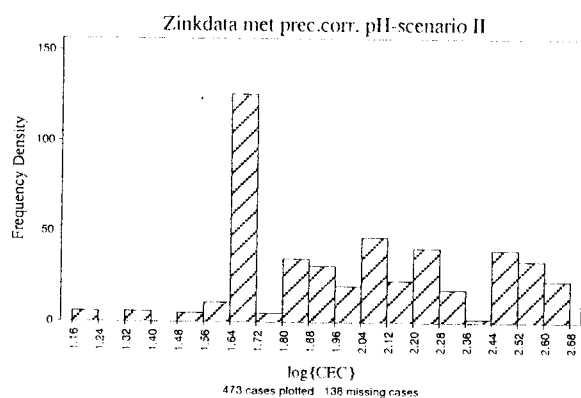
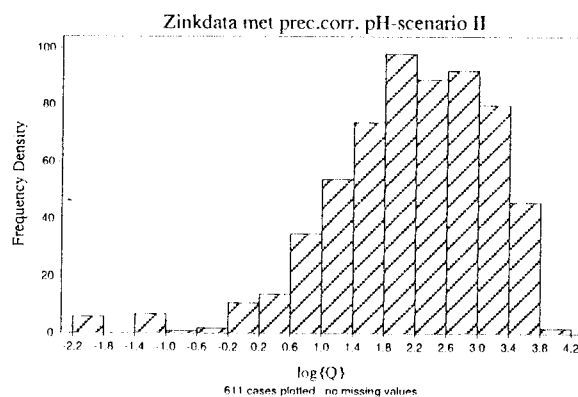
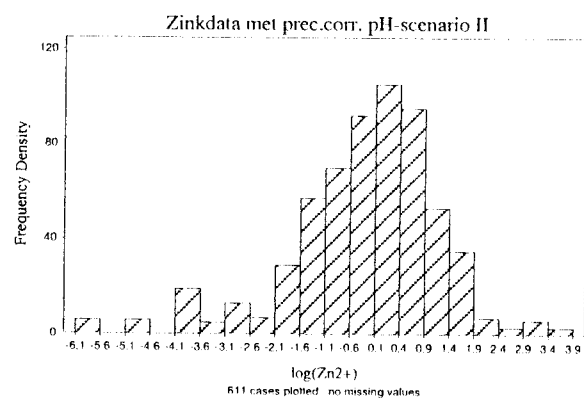


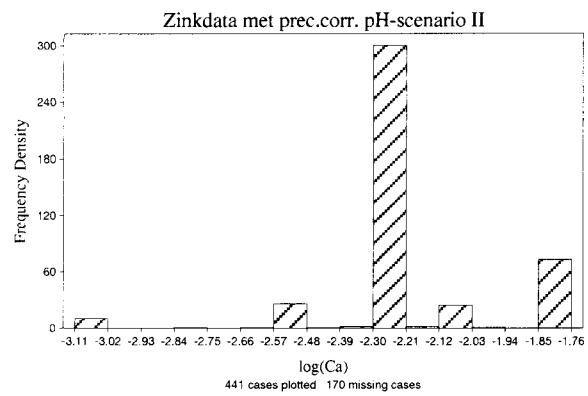
Dataset waaruit de datapunten met overschrijding van het oplosbaarheidsprodukt van één of meer zinkprecipitaten zijn verwijderd (Zn in oplossing is gecorrigeerd voor anorganische complexatie). pH-scenario I.



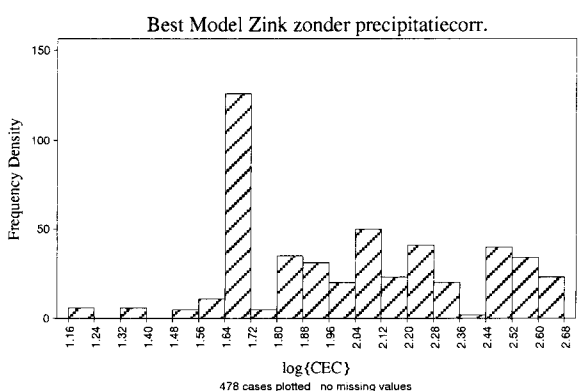
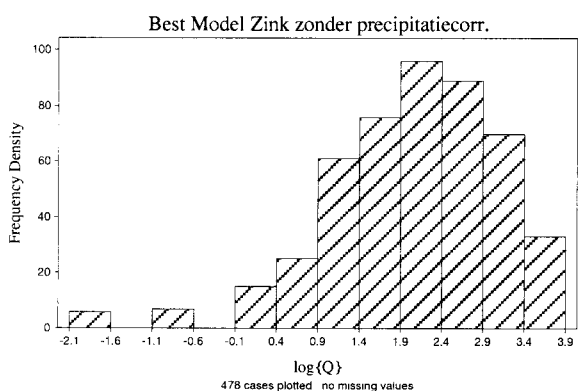
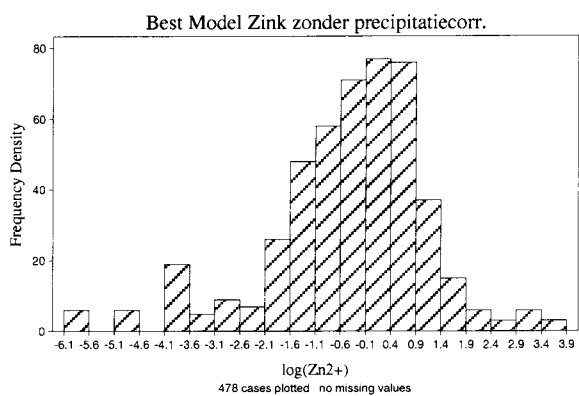
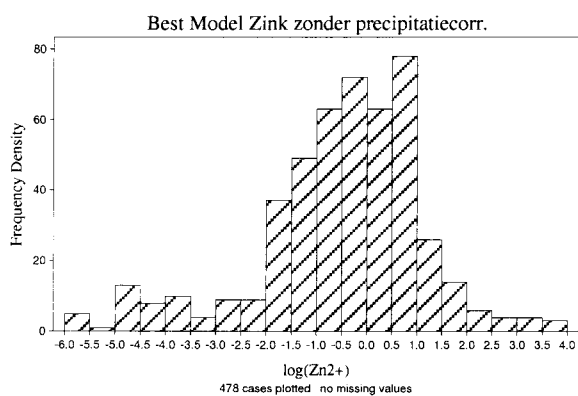
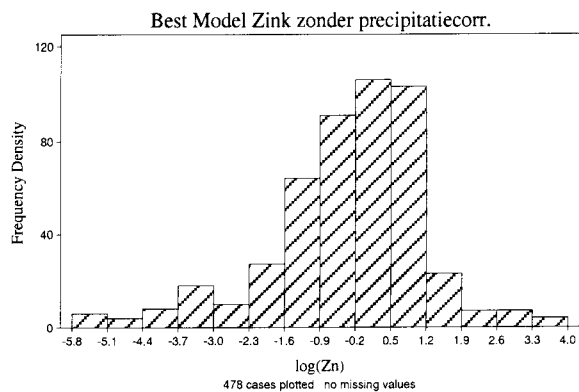
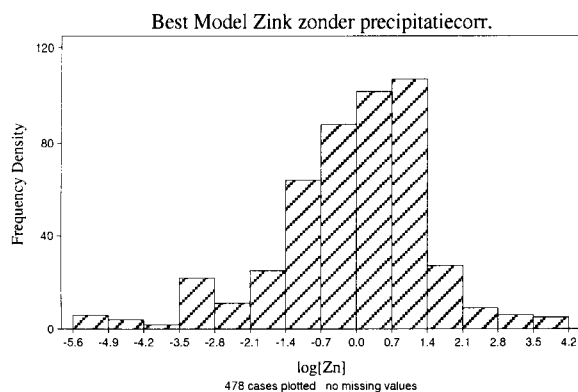


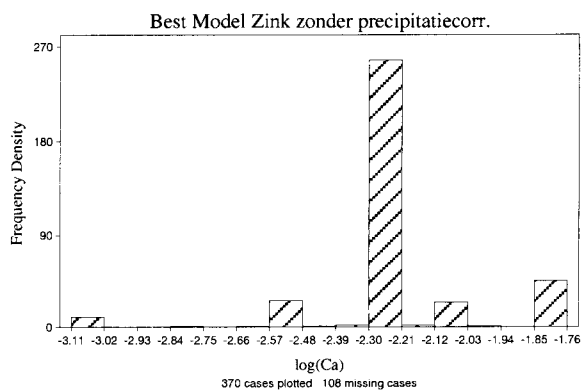
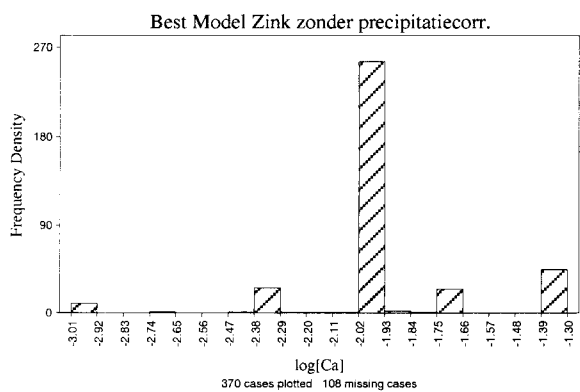
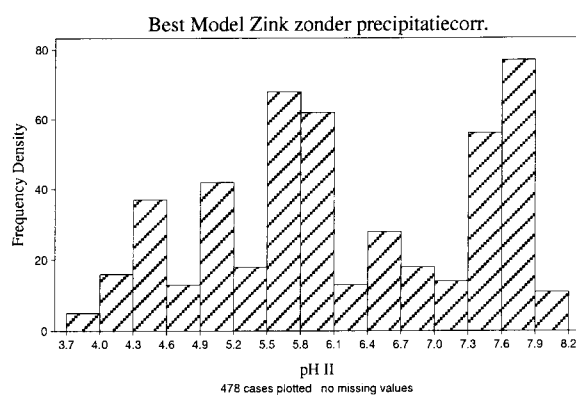
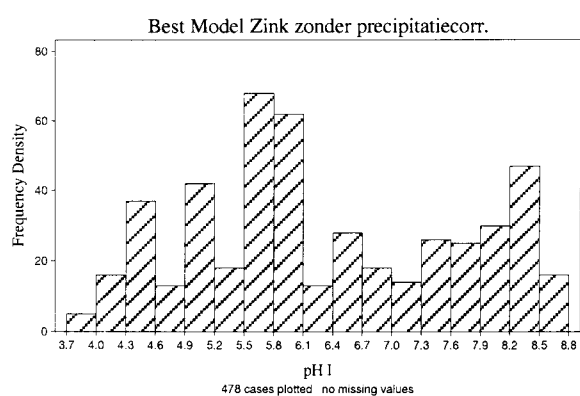
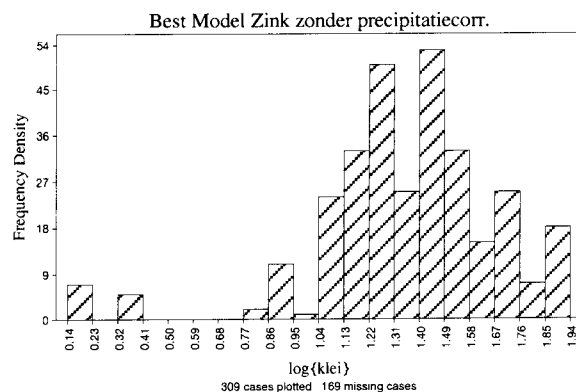
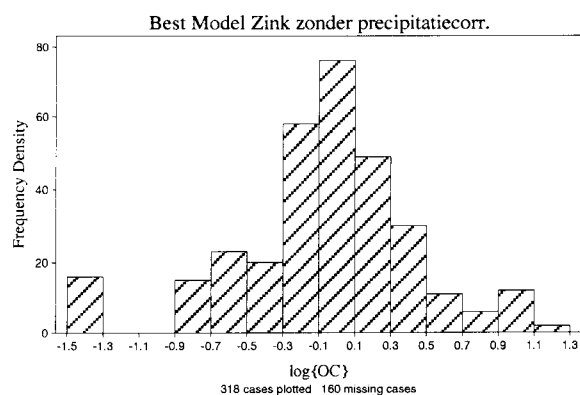
Dataset waaruit de datapunten met overschrijding van het oplosbaarheidsproduct van één of meer zinkprecipitaten zijn verwijderd (zink in oplossing is gecorrigeerd voor anorganische complexatie). pH-scenario II.



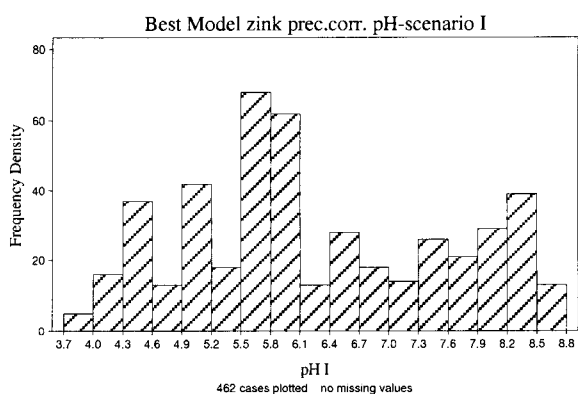
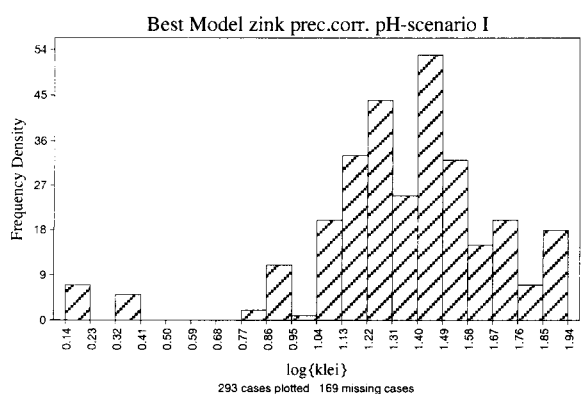
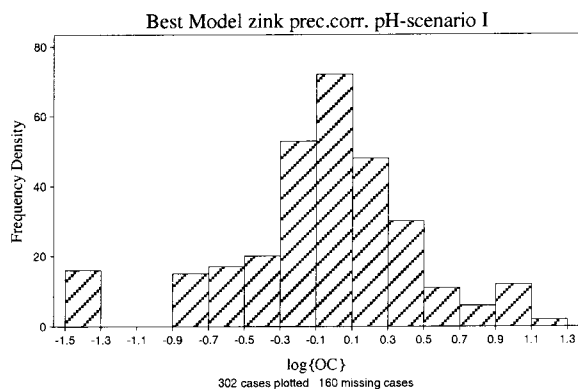
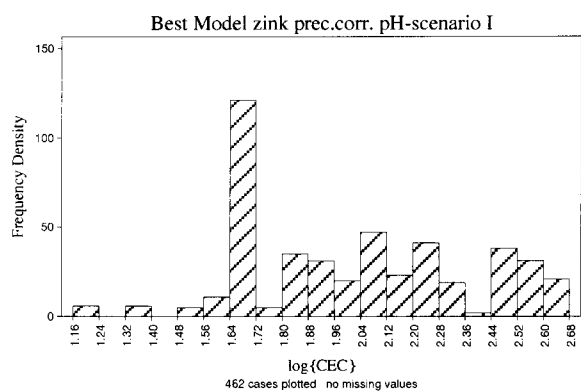
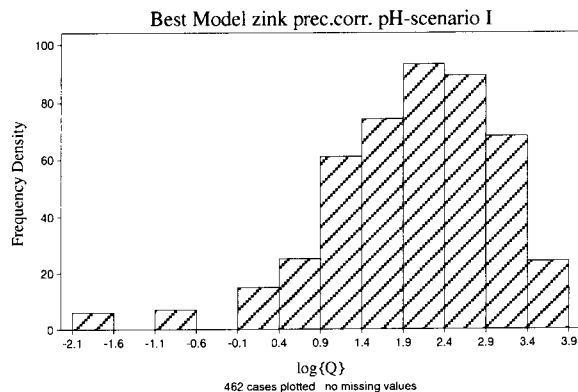
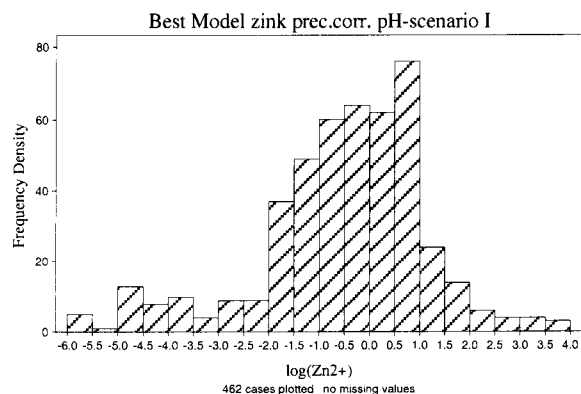


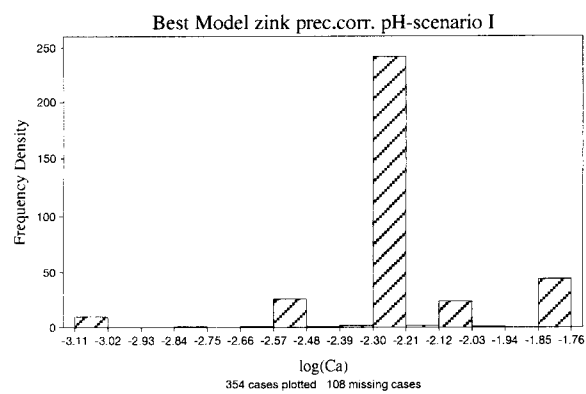
Best Model Datasets van de datasets inclusief sorptiepunten met overschrijding van het oplosbaarheidsprodukt van één of meer zinkprecipitaten niet zijn verwijderd.



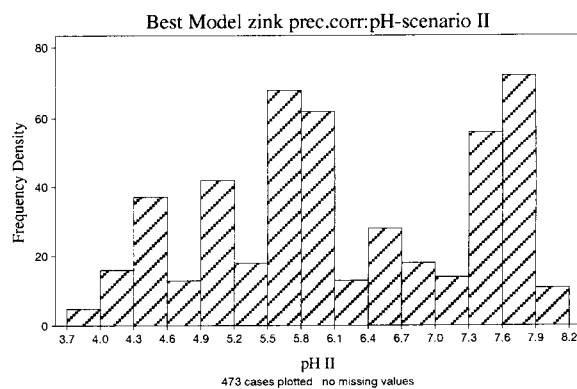
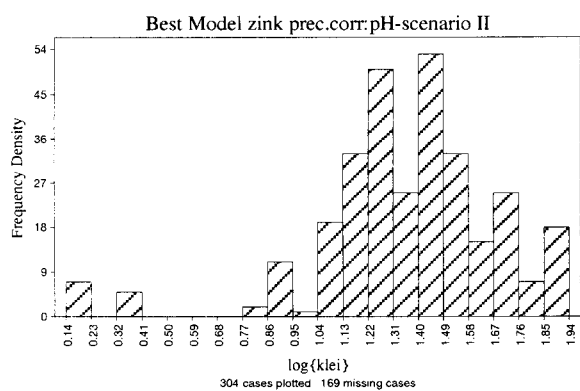
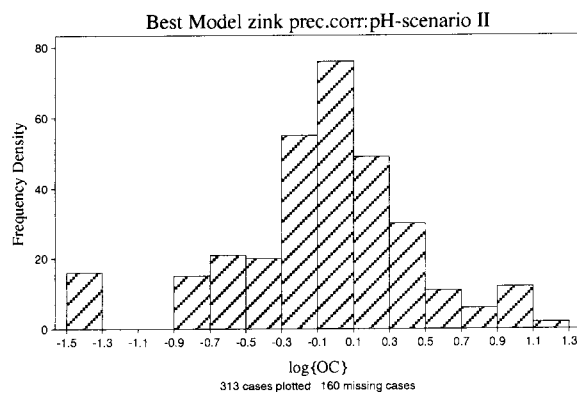
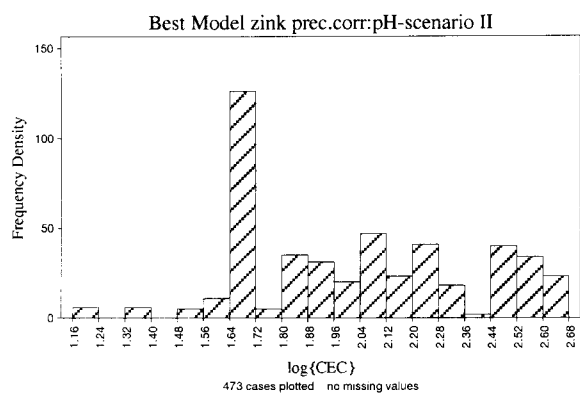
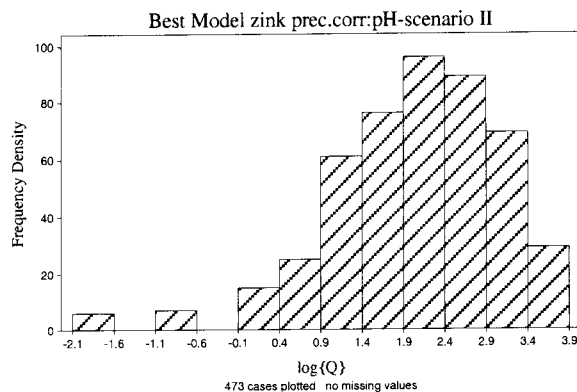
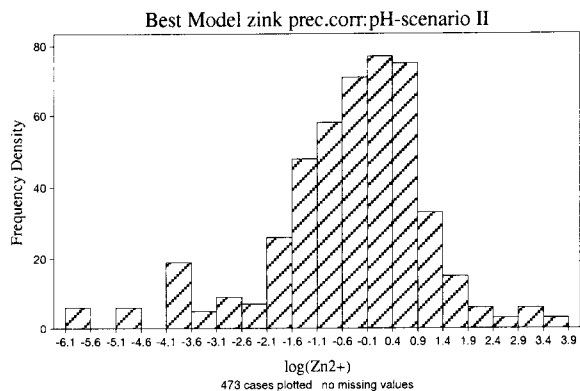


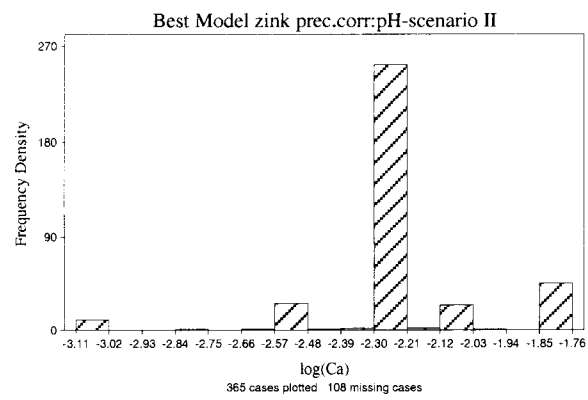
Best Model Dataset van de dataset waaruit punten met overschrijding van het oplosbaarheidsproduct van één of meer zinkprecipitaten zijn verwijderd. pH-scenario I.





Best Model Dataset van de dataset waaruit datapunten met overschrijding van het oplosbaarheidsprodukt van één of meer zinkprecipitaten zijn verwijderd. pH-scenario II.





RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
BILTHOVEN

Bijlagen bij rapport nr. 711501 001

**Freundlich-adsorptievergelijkingen voor cadmium,
koper en zink in de bodem op basis van
literatuurgegevens**

E.J. Elzinga, H.A. Vissenberg, B. van den Berg,
J.J.M. van Grinsven, F.A. Swartjes

april 1997

Dit rapport werd opgesteld door het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Laboratorium voor Bodem- en Grondwateronderzoek^{*1}. Het onderzoek werd uitgevoerd in opdracht van het Ministerie van VROM, Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Bodem^{*2}, in het kader van de projecten "Prognose bodemkwaliteit" (projectnr. 711501) en "Onderbouwing normstelling en risicoschatting bodem" (projectnummer 711701).

^{*1} Postbus 1; 3720 BA Bilthoven; tel: 070-2749111; fax: 070-2742971

^{*2} IPC 625; Postbus 30945; 2500 GX Den Haag; tel: 070-3394311; fax: 070-3391290

VERZENDLIJST

- 1 Directoraat-Generaal Milieubeheer, directie Bodem, mr. A.B. Holtkamp
- 2 Plv Directeur-generaal Milieubeheer dr.ir. B.J.C. Zoeteman
- 3 Drs. C.A.J. Denneman (DGM/Bo)
- 4 directie RIVM
- 5 SBD Voorlichting en Public Relations
- 6 Bureau rapportenregistratie
- 7 Bibliotheek RIVM
- 8 Bibliotheek LBG
- 9 prof.dr.ir. W.H. van Riemsdijk (LUW-BoPla, Wageningen)
- 10 dr.ir. W. de Vries (DLO-SC, Wageningen)
- 11 ir. J. Bril (DLO-AB, Haren)
- 12 prof. J.M. Verstraten (UVA-FGB, Wageningen)
- 13 dr.ir. J.P. Loch (RUU, Utrecht)
- 14 ing. G.B. Makaske (RIVM-LBG)
- 15 drs. A. Tiktak (RIVM-LBG)
- 16 ing. H.A. Vissenberg (RIVM-LBG)
- 17 dr.ir. M.A.G. ten Hoop (RIVM-LAC)
- 18 dr.ir. W.J.G.M. Peijnenburg (RIVM-ECO)
- 19 dr.ir. R.P.T. Janssen (RIVM-ECO)
- 20-24 auteurs
- 25-50 Bureau-Rapportenbeheer
- 51 Depot Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie

INHOUDSOPGAVE

VERZENDLIJST	2
INHOUDSOPGAVE	3
TOELICHTING	4
Bijlage IV Resultaten van de stapsgewijze regressies uitgevoerd op de verschillende cadmiumdatasets	6
Bijlage V Resultaten van de stapsgewijze regressies uitgevoerd op de verschillende koperdatasets	19
Bijlage VI Resultaten van de stapsgewijze regressies uitgevoerd op de verschillende zinkdatasets	53

TOELICHTING

Dit rapport bevat de bijlagen IV, V en VI bij RIVM-rapport 711501 001. Het betreft de resultaten van de stapsgewijze regressies op de diverse datasets van cadmium, koper en zink. De datasets en de opbouw van de regressies staan uitgebreid beschreven in het hoofdrapport. Hier wordt dan ook volstaan met een korte toelichting op de inhoud van de bijlagen:

- In de bijlagen wordt onderscheid gemaakt tussen de "totale dataset" en de "beste model dataset" van een metaal. De totale dataset bevat alle sorptiepunten. De beste model dataset bevat alleen sorptiepunten waarvoor de variabelen in het beste model, zoals die per metaal beschreven staat in het hoofdrapport, gegeven zijn in de literatuur-referentie. Voor het uitvoeren van anorganische complexatie-correcties moet de pH van de batchoplossing bekend zijn. De totale dataset waarin gecorrigeerd is voor anorganische complexatie bevat dus alleen punten met bekende pH. In de beste model dataset zijn de punten opgenomen die daarnaast bekende waarden bevatten voor andere variabelen van het beste model. Voor organische complexatiecorrectie moet naast de pH van de batch oplossing het organische stofgehalte van de bodem bekend zijn. De totale dataset met correctie voor organische complexatie bevat dan ook punten met bekende waarden voor deze twee variabelen. Voor het verkrijgen van de beste model dataset van deze totale dataset zijn de punten geselecteerd die daarnaast bekende waarden hebben voor de in het beste model voorkomende variabelen.
- Boven elke tabel staat aangegeven of de totale dataset of de beste model dataset is gebruikt, welke correctie(s) in de dataset in de beschreven regressie is (zijn) uitgevoerd en van welk uitgangspunt met betrekking tot de sorptiecapaciteit is uitgegaan in de regressie (CEC of organische stof en klei). Verschillende correcties op metaalconcentratie in oplossing zijn uitgevoerd: correctie voor verschil in ionsterkte, correctie voor organische en anorganische complexatie en verwijdering van punten met precipitatie. Boven de tabellen staat aangegeven welke correctie(s) zijn uitgevoerd. De volgende notaties zijn, afhankelijk van de correcties, gebruikt voor het metaal in oplossing:

[M]	ruwe, ongecorrigeerde concentratie van het metaal in oplossing
(M)	activiteit van het metaal in oplossing, na correctie voor ionsterkte
(M ²⁺)	activiteit van het vrije metaal in oplossing, verkregen na correctie voor ionsterkte, anorganische complexatie en eventueel organische complexatie.

Zie het hoofdrapport voor nadere informatie. Voor koper en zink zijn twee verschillende pH-scenario's doorgerekend. Voor deze metalen staat in en boven de tabellen aangegeven welk pH-scenario is gebruikt:

pH-scenario I: In de dataset is de batchoplossings-pH van de kalkhoudende bodems aangenomen pH gelijkgesteld aan de bodem-pH.

pH-scenario II: In de dataset is de batchoplossings-pH van de kalkhoudende bodems berekend op basis van het calcietevenwicht.
Zie het hoofdrapport (paragraaf 2.4.3) voor een gedetailleerde beschrijving van de pH-scenario's.

Alleen voor koper is correctie voor organische complexatie uitgevoerd, op basis van twee DOC-scenario's. Boven de tabellen met de regressieresultaten voor de datasets waarin gecorrigeerd was voor organische complexatie staat aangegeven welk DOC-scenario is gebruikt.

DOC-scenario I: Correctie voor organische complexatie is gemaakt op basis van de aanname dat $\text{DOC}(\text{veld}) = \text{DOC}(\text{schudproef})$.

DOC-scenario II: Correctie voor organische complexatie is gemaakt op basis van de aanname dat de DOC in het veld in de schudproef wordt verdund.

Zie wederom het hoofdrapport (paragraaf 2.4.2.2) voor meer gedetailleerde informatie over de twee DOC-scenario's.

- Een * geeft aan dat een variabele in een regressievergelijking, en daarmee het model als geheel, niet significant is.
- De regressievergelijkingen kunnen als volgt uit de tabellen worden afgelezen. De regressiecoëfficiënten (RC's) behorend bij een bepaalde variabelen zijn afgeleid voor de beschrijving van $\log\{Q\}$ als functie van de in de tabellen opgenomen variabelen. Als in de tabellen een bepaalde regressiecoëfficiënt RC_i hoort bij variabele $\log(i)$ dan moeten de tabellen als volgt gelezen worden:

$$\log Q = \text{regr.constant} + RC_A \cdot \log(A) + RC_B \cdot \log(B) + RC_C \cdot \log(C) + \dots$$

waarbij:

[M], (M), (M^{2+})	totale hoeveelheid metaal in oplossing, activiteit metaal in oplossing, resp. activiteit van het vrije metaal-ion in oplossing [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]
Q	geadsorbeerd gehalte [mg kg^{-1}]
CEC	kationenuitwisselingscapaciteit [meq kg^{-1}]
OC	gewichtspercentage organisch C [$\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$]
klei	gewichtspercentage klei [$\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$]
[Ca], (Ca)	totale hoeveelheid Ca in oplossing, resp. Ca activiteit in oplossing [mol l^{-1}]
SV	schudverhouding [(g vaste fase)/(g vloeibare fase)]

De databestanden worden beheerd door H.A. Vissenberg (RIVM/ Lab. voor Bodem- en Grondwateronderzoek), fax: 030-2744419

Bijlage IV Resultaten van de stapsgewijze regressies uitgevoerd op de verschillende cadmiumdatasets

Tabel IV.1	Concentraties. Totale dataset. CEC-uitgangspunt	7
Tabel IV.2	Concentraties. Totale dataset. Organische stof en klei-uitgangspunt . . .	8
Tabel IV.3	Concentraties. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof en klei-uitgangspunt	9
Tabel IV.4	Activiteiten (ionsterktecorrectie). Totale dataset. CEC-uitgangspunt . . .	10
Tabel IV.5	Activiteiten (ionsterktecorrectie). Totale dataset. Organische stof- en klei-uitgangspunt	11
Tabel IV.6	Activiteiten (ionsterktecorrectie). Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof- en klei-uitgangspunt	12
Tabel IV.7	Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. CEC-uitgangspunt	13
Tabel IV.8	Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. organische stof- en klei-uitgangspunt	14
Tabel IV.9	Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof- en klei-uitgangspunt	15
Tabel IV.10	Concentraties. Beste model dataset (CEC, pH en log(Ca))	16
Tabel IV.11	Activiteiten. Beste model dataset (CEC, pH en log(Ca))	17
Tabel IV.12	Correctie voor anorganische complexatie. Beste dataset (CEC, pH en log(Ca))	18

Tabel IV.1 Concentraties. Totale dataset. CEC-uitgangspunt

		const.	log[Cd]	log(Cd)	log(Cd ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	1.62	0.648									53.0	1824
	st.dev.	0.0267	0.0143										
	t-ratio	60.73	45.40										
stap 2	coëff.	-0.02	0.679			0.798						62.4*	1798
	st.dev.	0.0798	0.0130			0.0370							
	t-ratio	-0.25*	52.28			21.56							
stap 3	coëff.	-2.01	0.692			0.627			0.398			59.4	1444
	st.dev.	0.0943	0.0166			0.0311			0.0146				
	t-ratio	-21.26	41.79			20.18			27.39				
stap 4	coëff.	-3.22	0.870			0.629			0.445	-0.471		78.1	1125
	st.dev.	0.0968	0.0144			0.0279			0.0122	0.0194			
	t-ratio	-33.29	60.47			22.55			36.38	-24.26			

Tabel IV.2 Concentraties. Totale dataset. Organische stof en klei-uitgangspunt

		const.	log[Cd]	log(Cd)	log(Cd ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{k _{lei} }	pH	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	1.642	0.648									53.0	1824
	st.dev.	0.0267	0.0143										
	t-ratio	60.73	45.40										
stap 2	coëff.	0.852	0.615					0.668				53.7	1677
	st.dev.	0.0483	0.0152					0.0373					
	t-ratio	17.63	40.44					17.91					
stap 3	coëff.	1.59	0.664				-0.0355					55.3*	1703
	st.dev.	0.0276	0.0145				0.0361						
	t-ratio	57.59	45.86				-0.98*						
stap 4	coëff.	0.875	0.621				0.0718	0.624				53.2	1556
	st.dev.	0.0538	0.0159				0.0365	0.0430					
	t-ratio	16.28	38.99				1.97	14.50					
stap 5	coëff.	-1.09	0.562				0.0969	0.273	0.371			39.2	1254
	st.dev.	0.0841	0.0237				0.0292	0.2731	0.0170				
	t-ratio	-12.98	23.72				3.32	7.40	21.81				
stap 6	coëff.	-2.30	0.821				0.310	0.123	0.454	-0.512		58.3	1016
	st.dev.	0.1007	0.0241				0.0280	0.0349	0.0161	0.0255			
	t-ratio	-22.81	34.04				11.08	3.52	28.23	-20.11			

Tabel IV.3 Concentraties. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof en klei-uitgangspunt

		const.	log[Cd]	log(Cd)	log(Cd ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	1.62	0.648									53.0	1824
	st.dev.	0.0267	0.0143										
	t-ratio	60.73	45.40										
stap 2	coëff.	-0.0816	0.631			0.588		0.393				58.1*	1677
	st.dev.	0.0839	0.0145			0.0442		0.0411					
	t-ratio	-0.97*	43.46			13.30		9.56					
stap 3	coëff.	-0.276	0.697			0.946	-0.361					65.7	1677
	st.dev.	0.0848	0.0129			0.0411	0.0348						
	t-ratio	-3.26	54.01			23.01	-10.38						
stap 4	coëff.	-0.351	0.648			0.859	-0.310	0.158				59.5	1556
	st.dev.	0.0935	0.0149			0.0554	0.0419	0.0501					
	t-ratio	-3.75	43.39			15.51	-7.39	3.15					
stap 5	coëff.	-2.22	0.607			0.825	-0.280	-0.168	0.365			53.3	1254
	st.dev.	0.0934	0.0208			0.0420	0.0319	0.0393	0.0149				
	t-ratio	-23.78	29.12			19.62	-8.77	-4.26	24.60				
stap 6	coëff.	-3.49	0.856			0.856	-0.0789	-0.311	0.469	-0.447		70.0	1016
	st.dev.	0.1044	0.0205			0.0430	0.0308	0.0367	0.0137	0.0218			
	t-ratio	-33.47	41.72			19.92	-2.57	-8.48	34.36	-20.45			

Tabel IV.4 Activiteiten (ionsterktecorrectie). Totale dataset. CEC-uitgangspunt

		const.	log[Cd]	log(Cd)	log(Cd ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{k _{lei} }	pH	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	1.80		0.665								55.4	1824
	st.dev.	0.0284		0.0140									
	t-ratio	63.48		47.57									
stap 2	coëff.	0.137		0.699		0.816						65.1*	1798
	st.dev.	0.0771		0.0126		0.0357							
	t-ratio	1.78*		55.59		22.86							
stap 3	coëff.	-1.85		0.741		0.654			0.408			63.8	1444
	st.dev.	0.0883		0.0160		0.0294			0.0137				
	t-ratio	-20.93		46.24		22.26			29.73				
stap 4	coëff.	-2.95		0.874		0.642			0.444		-0.398	78.4	1125
	st.dev.	0.0999		0.0144		0.0278			0.0121		0.0220		
	t-ratio	-29.55		60.88		23.10			36.59		-18.07		

Tabel IV.5 Activiteiten (ionsterktecorrectie). Totale dataset. Organische stof- en klei-uitgangspunt

		const.	log[Cd]	log(Cd)	log(Cd ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	1.80		0.665								55.4	1824
	st.dev.	0.0284		0.0140									
	t-ratio	63.48		47.57									
stap 2	coëff.	1.05		0.635				0.655				56.0	1677
	st.dev.	0.0490		0.0150				0.0364					
	t-ratio	21.35		42.44				18.00					
stap 3	coëff.	1.77		0.678			0.0135					57.3*	1703
	st.dev.	0.0292		0.0142			0.0353						
	t-ratio	60.52		47.83			0.38*						
stap 4	coëff.	1.05		0.641			0.122	0.627				55.6	1556
	st.dev.	0.0540		0.0156			0.0355	0.0419					
	t-ratio	19.42		41.04			14.96	3.42					
stap 5	coëff.	-0.952		0.629			0.155	0.284	0.391			43.0	1254
	st.dev.	0.0810		0.0240			0.0284	0.0357	0.0166				
	t-ratio	-11.76		26.20			5.44	7.94	23.62				
stap 6	coëff.	-2.09		0.828			0.322	0.130	0.455		-0.462	58.4	1016
	st.dev.	0.1066		0.0243			0.0278	0.0348	0.0161		0.0280		
	t-ratio	-19.63		34.08			11.61	3.73	28.35		-16.50		

Tabel IV.6 Activiteiten (ionsterktecorrectie). Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof- en klei-uitgangspunt

		const.	log[Cd]	log(Cd)	log(Cd ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	1.80		0.665								55.4	1824
	st.dev.	0.0284		0.0140									
	t-ratio	63.48		47.57									
stap 2	coëff.	0.0710		0.654		0.621		0.364				60.8	1677
	st.dev.	0.0817		0.0142		0.0428		0.0398					
	t-ratio	0.87*		46.20		14.50		9.16					
stap 3	coëff.	-0.0822		0.710		0.941	-0.308					67.6*	1677
	st.dev.	0.0826		0.0126		0.0399	0.0337						
	t-ratio	-1.00*		56.53		23.58	-9.12						
stap 4	coëff.	-0.153		0.665		0.845	-0.252	0.169				61.7*	1556
	st.dev.	0.0916		0.0146		0.0538	0.0407	0.0487					
	t-ratio	-1.68*		45.58		15.70	-6.18	3.47					
stap 5	coëff.	-2.04		0.667		0.804	-0.210	-0.145	0.384			56.7	1254
	st.dev.	0.0893		0.0210		0.0405	0.0308	0.0379	0.0145				
	t-ratio	-22.83		31.70		19.87	-6.82	-3.83	26.55				
stap 6	coëff.	-3.23		0.865		0.858	-0.0631	-0.303	0.471		-0.381	70.2	1016
	st.dev.	0.1065		0.0207		0.0428	0.0304	0.0365	0.0136		0.0240		
	t-ratio	-30.29		41.89		20.02	-2.08	-8.28	34.56		-15.84		

Tabel IV.7 Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. CEC-uitgangspunt

	const.	log[Cd]	log(Cd)	log(Cd ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	1.42									29.6	1470
	st.dev.	0.0431										
	t-ratio	32.93										
stap 2	coëff.	0.0014									43.1*	1444
	st.dev.	0.0802										
	t-ratio	0.02*										
stap 3	coëff.	-1.79						0.404			65.1	1444
	st.dev.	0.0866						0.0134				
	t-ratio	-20.73						30.15				
stap 4	coëff.	-2.62						0.438		-0.301	79.2	1125
	st.dev.	0.0968						0.0119		0.0214		
	t-ratio	-27.10						36.94		-14.06		

Tabel IV.8 Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. organische stof- en klei-uitgangspunt

		const.	log[Cd]	log(Cd)	log(Cd ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	1.42										29.6	1470
	st.dev.	0.0431			0.473								
	t-ratio	32.93			0.0190								
stap 2	coëff.	0.592						0.602				28.4	1375
	st.dev.	0.0589			0.392			0.0357					
	t-ratio	10.06			0.0219			16.88					
stap 3	coëff.	1.32					0.0104					30.0*	1349
	st.dev.	0.0443			0.464		0.0339						
	t-ratio	29.88			0.0193		0.31*						
stap 4	coëff.	0.566					0.0572	0.475				19.1*	1254
	st.dev.	0.0633			0.343		0.0335	0.0418					
	t-ratio	8.95			0.0237		1.71*	11.39					
stap 5	coëff.	-0.862					0.160	0.310	0.381			43.8	1254
	st.dev.	0.0804			0.608		0.0283	0.0355	0.0162				
	t-ratio	-10.71			0.0228		5.65	8.72	23.50				
stap 6	coëff.	-1.69					0.287	0.164	0.433		-0.356	58.3	1016
	st.dev.	0.1049			0.787		0.0276	0.0349	0.0158		0.0273		
	t-ratio	-16.15			0.0232		10.40	4.71	27.47		-13.05		

Tabel IV.9 Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof- en klei-uitgangspunt

		const.	log[Cd]	log(Cd)	log(Cd ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	1.42			0.473							29.6	1470
	st.dev.	0.0431			0.0190								
	t-ratio	32.93			24.88								
stap 2	coëff.	-0.284			0.431	0.574		0.348				37.4	1375
	st.dev.	0.0830			0.0206	0.0407		0.0379					
	t-ratio	-3.42			20.90	14.10		9.20					
stap 3	coëff.	-0.151			0.547	0.810	-0.278					43.7*	1323
	st.dev.	0.0840			0.0183	0.0417	0.0334						
	t-ratio	-1.80*			29.93	19.43	-8.32						
stap 4	coëff.	-0.590			0.384	0.833	-0.318	0.0284				33.7*	1254
	st.dev.	0.0899			0.0216	0.0500	0.0378	0.0463					
	t-ratio	-6.56			17.78	16.67	-8.43	0.61*					
stap 5	coëff.	-1.94			0.641	0.800	-0.203	-0.115	0.372			57.4	1254
	st.dev.	0.0885			0.0199	0.0401	0.0306	0.0376	0.0141				
	t-ratio	-21.90			32.24	19.92	-6.64	-3.07	26.32				
stap 6	coëff.	-2.84			0.828	0.878	-0.108	-0.277	0.449		-0.270	70.6	1016
	st.dev.	0.1041			0.0196	0.0426	0.0301	0.0362	0.0133		0.0233		
	t-ratio	-27.28			42.33	20.67	-3.59	-7.65	33.90		-11.56		

Tabel IV.10 Concentraties. Beste model dataset (CEC, pH en log(Ca))

		const.	log[Cd]	log(Cd)	log(Cd ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{k _{lei} }	pH	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	1.20	0.458									27.1	1125
	st.dev.	0.0414	0.0217										
	t-ratio	29.06	21.14										
stap 2	coëff.	-0.183	0.520			0.688						38.2*	1125
	st.dev.	0.1015	0.0204			0.0467							
	t-ratio	-1.80*	25.51			14.74							
stap 3	coëff.	-2.31	0.704			0.693			0.424			59.0	1125
	st.dev.	0.1194	0.0182			0.0380			0.0171				
	t-ratio	-19.36	38.70			18.23			24.71				
stap 4	coëff.	-3.22	0.870			0.629			0.445	-0.471		78.1	1125
	st.dev.	0.0968	0.0144			0.0279			0.0122	0.0194			
	t-ratio	-33.29	60.47			22.55			36.38	-24.26			

Tabel IV.11 Activiteiten. Beste model dataset (CEC, pH en log(Ca))

		const.	log[Cd]	log(Cd)	log(Cd ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R ² _{adj}	N
stap 1	coëff.	1.39		0.548								37.0	1125
	st.dev.	0.0435		0.0213									
	t-ratio	31.89		25.71									
stap 2	coëff.	0.192		0.606		0.610						46.2	1125
	st.dev.	0.0948		0.0201		0.0438							
	t-ratio	2.03		30.09		13.92							
stap 3	coëff.	-1.99		0.825		0.636			0.445			72.1	1125
	st.dev.	0.0962		0.0160		0.0316			0.0138				
	t-ratio	-20.73		51.51		20.14			32.26				
stap 4	coëff.	-2.95		0.874		0.642			0.444		-0.398	78.4	1125
	st.dev.	0.0999		0.1044		0.0278			0.0121		0.0220		
	t-ratio	-29.55		60.88		23.10			36.59		-18.07		

Tabel IV.12 Correctie voor anorganische complexatie. Beste dataset (CEC, pH en log(Ca))

	const.	log[Cd]	log(Cd)	log(Cd ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{k _{lei} }	pH	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	1.48									39.6	1125
	st.dev.	0.0445		0.559								
	t-ratio	33.25		0.0206								
stap 2	coëff.	0.254									49.4	1125
	st.dev.	0.0922		0.620	0.631							
	t-ratio	2.75		0.0193	0.0426							
stap 3	coëff.	-1.92									75.5	1125
	st.dev.	0.0898		0.831	0.659			0.444				
	t-ratio	-21.73		0.0148	0.0297			0.0129				
stap 4	coëff.	-2.62									79.2	1125
	st.dev.	0.0968		56.37	22.24			34.55				
	t-ratio	-27.10		0.854	0.659			0.438		-0.301		
				0.0137	0.0274			0.0119		0.0214		
				62.35	24.10			36.94		-14.0		

Bijlage V Resultaten van de stapsgewijze regressies uitgevoerd op de verschillende koperdatasets

Tabel V.1	Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Concentraties	21
Tabel V.2	Totale koperdataset. klei- en organische stof-uitgangspunt. Concentraties	22
Tabel V.3	Totale koperdataset. CEC gecombineerd met klei- en organische stof-uitgangspunt. Concentraties	23
Tabel V.4	Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Activiteiten	24
Tabel V.5	Totale koperdataset. klei en organische stof-uitgangspunt. Activiteiten .	25
Tabel V.6	Totale koperdataset. CEC gecombineerd met klei en organische stof-uitgangspunt. Activiteiten	26
Tabel V.7	Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario 1.	27
Tabel V.8	Totale koperdataset. klei en organische stof-uitgangspunt. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario 1	28
Tabel V.9	Totale koperdataset. CEC gecombineerd met klei- en organische stof-uitgangspunt. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario 1	29
Tabel V.10	Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario 2	30
Tabel V.11	Totale koperdataset. klei- en organische stof-uitgangspunt. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario 2	31
Tabel V.12	Totale koperdataset. CEC gecombineerd met klei- en organische stof-uitgangspunt. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario 2	32
Tabel V.13	Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 1, DOC-scenario 1	33
Tabel V.14	Totale koperdataset. organische stof en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 1, DOC-scenario B4	
Tabel V.15	Totale koperdataset. CEC met organische stof- en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 1, DOC-scenario 1	35
Tabel V.16	Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 2, DOC-scenario 1	36
Tabel V.17	Totale koperdataset. organische stof- en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 2, DOC-scenario 1	37
Tabel V.18	Totale koperdataset. CEC met organische stof- en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 2, DOC-scenario 1	38

Tabel V.19	Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 1, DOC-scenario 2	39
Tabel V.20	Totale koperdataset. organische stof- en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 1, DOC-scenario 2	40
Tabel V.21	Totale koperdataset. CEC met organische stof- en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 1, DOC-scenario 2	41
Tabel V.22	Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 2, DOC-scenario 2	42
Tabel V.23	Totale koperdataset. organische stof- en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 2, DOC-scenario 2	43
Tabel V.24	Totale koperdataset. CEC met organische stof- en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 2, DOC-scenario 2	44
Tabel V.25	Best model dataset. Concentraties	45
Tabel V.26	Best model dataset. Activiteiten	46
Tabel V.27	Best model dataset. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario I	47
Tabel V.28	Best model dataset. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario II	48
Tabel V.29	Best model dataset. Correctie voor organische en anorganische complexatie. DOC-scenario I (overschatting). pH-scenario I	49
Tabel V.30	Best model dataset. Correctie voor organische en anorganische complexatie. DOC-scenario I (overschatting). pH-scenario II	50
Tabel V.31	Best model dataset. Correctie voor organische en anorganische complexatie. DOC-scenario II (onderschatting). pH-scenario I	51
Tabel V.32	Best model dataset. Correctie voor organische en anorganische complexatie. DOC-scenario II (onderschatting). pH-scenario II	52

Tabel V.1 Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Concentraties

				const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
	coëff.	st.dev.	t-ratio														
stap 1				2.48	0.701											55.5	907
				0.0251	0.0209												
				99.02	33.64												
stap 2				1.75	0.711			0.300								55.2	715
				0.1522	0.0240			0.0696									
				11.50	29.68			4.31									
stap 3 pH I				0.228	0.650			0.599			0.163					55.9*	424
				0.2622	0.0280			0.0810			0.0270						
				0.87*	23.21			7.40			6.03						
stap 3 pH II				0.177	0.653			0.593				0.176				55.8*	424
				0.2704	0.0282			0.0808				0.0295					
				0.66*	23.18			7.34				5.98					
stap 4 pH I				2.37	0.652			0.368			0.176		0.998			66.2	369
				0.3201	0.0269			0.0756			0.0231		0.1068				
				7.42	24.29			4.87			7.63		9.34				
stap 4 pH II				2.32	0.655			0.361				0.191	0.999			66.1	369
				0.3215	0.0270			0.0754				0.0252	0.1069				
				7.14	24.67			4.78				7.58	9.35				
stap 5 pH I				-0.775	0.567			0.445			0.225				-0.625	68.5	408
				0.2499	0.0257			0.0743			0.0239				0.0467		
				-3.10	22.10			5.99			9.41				-13.37		
stap 5 pH II				-0.869	0.571			0.438				0.246			-0.629	68.6	408
				0.2573	0.0257			0.0740				0.0261			0.0468		
				-3.38	22.23			5.91				9.44			-13.44		
stap 6 pH I				1.12	0.630			0.431			0.207		0.669		-0.232	66.1	353
				0.5345	0.0289			0.0792			0.0247		0.1764		0.0906		
				2.09	21.77			5.44			8.37		3.79		-2.55		
stap 6 pH II				1.01	0.632			0.422				0.225	0.656		-0.241	66.0	353
				0.5433	0.0290			0.0789				0.0270	0.1769		0.0911		
				1.86*	21.80			5.34				8.33	3.71		-2.64		

Tabel V.2 Totale koperdataset, klei- en organische stof-u ngspunt. Concentraties

			const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.		2.48	0.701											55.5	907
	st.dev.		0.0251	0.0209												
	t-ratio		99.02	33.64												
stap 2	coëff.		2.67	0.745					-0.143						55.9	745
	st.dev.		0.0906	0.0243					0.0672							
	t-ratio		29.50	30.68					-2.13							
stap 3	coëff.		2.47	0.709				-0.167							56.9	821
	st.dev.		0.0266	0.0221				0.0471								
	t-ratio		93.04	32.02				-3.54								
stap 4	coëff.		2.91	0.748				-0.0502	-0.386						58.1*	659
	st.dev.		0.1060	0.0269				0.0579	0.0868							
	t-ratio		27.49	27.84				-0.87*	-4.45							
stap 5 pH I	coëff.		0.548	0.741				0.624	-0.226	0.359					62.5	421
	st.dev.		0.1879	0.0335				0.0721	0.0759	0.0237						
	t-ratio		2.92	22.11				8.67	-2.98	15.11						
stap 5 pH II	coëff.		0.551	0.716				0.513	-0.274		0.380				58.9	421
	st.dev.		0.2127	0.0349				0.0733	0.0792		0.0291					
	t-ratio		2.59	20.51				7.00	-3.46		13.07					
stap 6 pH I	coëff.		2.65	0.671				0.389	-0.0491	0.247		0.946			70.8*	421
	st.dev.		0.2540	0.0303				0.0672	0.0689	0.0233		0.0867				
	t-ratio		10.42	22.15				5.79	-0.71*	10.58		10.90				
stap 6 pH II	coëff.		2.78	0.654				0.316	-0.0504		0.266	1.06			70.3*	421
	st.dev.		0.2521	0.0301				0.0642	0.0696		0.0263	0.0837				
	t-ratio		11.01	21.72				4.93	-0.72*		10.11	12.67				
stap 7 pH I	coëff.		0.207	0.679				0.412	-0.0522	0.254				-0.509	71.1*	421
	st.dev.		0.1680	0.0300				0.0661	0.0685	0.0229				0.0458		
	t-ratio		1.23*	22.64				6.23	-0.76*	11.08				-11.11		
stap 7 pH II	coëff.		0.033	0.663				0.342	-0.0540		0.276			-0.571	70.5	421
	st.dev.		0.1844	0.0298				0.0634	0.0691		0.0259			0.0443		
	t-ratio		0.18*	22.23				5.40	-0.78*		10.65			-12.89		
stap 8 pH I	coëff.		0.04	0.680				0.414	-0.0527	0.254		0.064		-0.542	71.0*	421
	st.dev.		1.387	0.0306				0.0682	0.0688	0.0236		0.5362		0.2841		
	t-ratio		0.03*	22.25				6.07	-0.77*	10.78		0.12*		-1.91*		
stap 8 pH II	coëff.		-0.004	0.663				0.343	-0.0541		0.276	-0.014		-0.578	70.5*	421
	st.dev.		1.406	0.0303				0.0653	0.0694		0.0267	0.5407		0.2875		
	t-ratio		-0.00*	21.85				5.25	-0.78*		10.34	-0.03*		-2.01		

Tabel V.3 Totale koperdataset. CEC gecombineerd met k - en organische stof-uitgangspunt. Concentrati

				const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
	coëff.	st.dev.	t-ratio														
stap 1				2.48	0.701											55.5	907
				0.0251	0.0209												
				99.02	33.64												
stap 2				1.77	0.740			0.396		-0.202							
				0.1713	0.0272			0.1051		0.1022							
				10.31	27.16			3.77		-1.98							
stap 3				1.75	0.745			0.284	-0.0658								
				0.1944	0.0260			0.0943	0.0665								
				8.99	28.66			3.01	-0.99*								
stap 4																	
stap 5 pH I				0.090	0.742			0.682	0.320	-0.545	0.246						
				0.2962	0.0354			0.1480	0.1004	0.1072	0.0299						
				0.30*	20.92			4.61	3.18	-5.08	8.22					62.4*	322
stap 5 pH II				0.020	0.737			0.702	0.280	-0.561		0.258					
				0.3052	0.0356			0.1485	0.0992	0.1074		0.0323					
				0.07*	20.75			4.73	2.82	-5.22		7.98				62.1*	322
stap 6 pH I				1.63	0.672			0.685	0.0998	-0.396	0.226		0.881				
				0.3463	0.0342			0.1371	0.0978	0.1014	0.0279		0.1209				
				4.71	19.65			4.99	1.02*	-3.90	8.11		7.29			67.8*	322
stap 6 pH II				1.58	0.668			0.702	0.0631	-0.406		0.240	0.899				
				0.3513	0.0342			0.1372	0.0962	0.1014		0.0299	0.1210				
				4.49	19.56			5.12	0.66*	-4.00		8.01	7.43			67.6*	322
stap 7 pH I				-0.554	0.682			0.625	0.153	-0.374	0.236				-0.463		
				0.2893	0.0339			0.1376	0.0961	0.1023	0.0278				0.0646		
				-1.91*	20.09			4.54	1.59*	-3.65	8.48				-7.18		
stap 7 pH II				-0.655	0.678			0.642	0.116	-0.384		0.251			-0.473		
				0.2972	0.0339			0.1378	0.0946	0.1024		0.0299			0.0647		
				-2.20	20.00			4.66	1.22*	-3.75		8.38			-7.32		
stap 8 pH I				1.27	0.673			0.675	0.108	-0.391	0.228		0.737		-0.078		
				1.551	0.0347			0.1436	0.1032	0.1033	0.0287		0.6164		0.3284		
				0.82*	19.42			4.70	1.04*	-3.79	7.94		1.20*		-0.24*		
stap 8 pH II				1.20	0.669			0.691	0.071	-0.401		0.242	0.747		-0.083		
				1.560*	0.0346			0.1436	0.1014	0.1033		0.0308	0.3295		0.6178		
				0.77*	19.33			4.82	0.70*	-3.88		7.84	1.21*		-0.25*		

Tabel V.4 Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Activiteiten

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.69		0.678										53.6	907
	st.dev.	0.0278		0.0209											
	t-ratio	96.70		32.38											
stap 2	coëff.	2.02		0.707		0.270								54.7	715
	st.dev.	0.1519		0.0240		0.0698									
	t-ratio	13.30		29.41		3.86									
stap 3 pH I	coëff.	0.424		0.653		0.486			0.167					56.0*	424
	st.dev.	0.2594		0.0281		0.0808			0.0270						
	t-ratio	1.63*		23.25		7.25			6.19						
stap 3 pH II	coëff.	0.373		0.656		0.579				0.181				55.9*	424
	st.dev.	0.2675		0.0282		0.0806				0.0295					
	t-ratio	1.40*		23.22		7.19				6.13					
stap 4 pH I	coëff.	4.25		0.652		0.368			0.176			1.62		66.2	369
	st.dev.	0.4042		0.0268		0.0756			0.0231			0.1468			
	t-ratio	10.50		24.29		4.87			7.64			11.03			
stap 4 pH II	coëff.	4.20		0.655		0.361				0.191		1.62		66.1	369
	st.dev.	0.4080		0.0270		0.0754				0.0252		0.1470			
	t-ratio	10.29		24.26		4.78				7.59		11.04			
stap 5 pH I	coëff.	-0.604		0.572		0.428			0.229				-0.632	69.0*	369
	st.dev.	0.2476		0.0255		0.0736			0.0238				0.0463		
	t-ratio	-2.44		22.40		5.82			9.64				-13.66		
stap 5 pH II	coëff.	-0.697		0.576		0.420				0.251			-0.636	69.0	408
	st.dev.	0.2549		0.0256		0.0733				0.0259			0.0463		
	t-ratio	-2.74		22.53		5.73				9.66			-13.73		
stap 6 pH I	coëff.	2.59		0.629		0.431			0.207			1.16	-0.232	66.1	353
	st.dev.	0.7165		0.0289		0.0792			0.0247			0.2443	0.0905		
	t-ratio	3.61		21.77		5.44			8.38			4.74	-2.56		
stap 6 pH II	coëff.	2.47		0.632		0.422				0.225		1.14	-0.241	66.0	353
	st.dev.	0.7250		0.0290		0.0789				0.0270		0.2450	0.0909		
	t-ratio	3.41		21.81		5.34				8.34		4.66	-2.65		

Tabel V.5 Totale koperdataset. klei en organische stof-uitlogpunt. Activiteiten

			const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ⁺⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.		2.69		0.678										53.6	907
	st.dev.		0.0278		0.0209											
	t-ratio		96.70		32.38											
stap 2	coëff.		3.04		0.722				-0.256						54.0	745
	st.dev.		0.0949		0.0244				0.0688							
	t-ratio		32.05		29.57				-3.73							
stap 3	coëff.		2.69		0.676			-0.198							53.8	821
	st.dev.		0.0300		0.0225			0.0486								
	t-ratio		89.81		30.05			-4.06								
stap 4	coëff.		3.22		0.708			-0.0757	-0.447						54.6*	659
	st.dev.		0.1123		0.0275			0.0602	0.0904							
	t-ratio		28.70		25.78			-1.26*	-4.95							
stap 5 pH I	coëff.		0.762		0.719			0.636	-0.272	0.373					58.6	421
	st.dev.		0.1955		0.0358			0.0768	0.0796	0.0254						
	t-ratio		3.90		20.07			8.27	-3.42	14.71						
stap 5 pH II	coëff.		0.793		0.683			0.506	-0.323		0.388				54.3	421
	st.dev.		0.2217		0.0372			0.0781	0.0832		0.0310					
	t-ratio		3.58		18.37			6.48	-3.88		12.52					
stap 6 pH I	coëff.		4.48		0.671			0.389	-0.0490	0.247			1.55		70.8*	421
	st.dev.		0.3253		0.0303			0.0672	0.0689	0.0233			0.1174			
	t-ratio		13.77		22.15			5.79	-0.71*	10.59			13.24			
stap 6 pH II	coëff.															
	st.dev.															
	t-ratio															
stap 7 pH I	coëff.		0.290		0.681			0.418	-0.0537	0.256				-0.606	71.1*	421
	st.dev.		0.1672		0.0301			0.0663	0.0685	0.0229				0.0452		
	t-ratio		1.73		22.65			6.30	-0.78*	11.15				-13.42		
stap 7 pH II	coëff.		0.112		0.665			0.347	-0.0556		0.278			-0.666	70.5*	421
	st.dev.		0.1836		0.0299			0.0635	0.0691		0.0259			0.0439		
	t-ratio		0.61*		22.23			5.47	-0.80*		10.72			-15.18		
stap 8 pH I	coëff.		0.82		0.680			0.413	-0.0525	0.254			0.197	-0.531	71.0*	421
	st.dev.		1.969		0.0305			0.0682	0.0687	0.0236			0.7298	0.2818		
	t-ratio		0.42*		22.25			6.06	-0.76*	10.79			0.27*	-1.88*		
stap 8 pH II	coëff.		0.81		0.663			0.342	-0.0539		0.276		0.260	-0.567	70.5*	421
	st.dev.		1.992		0.0303			0.0653	0.0693		0.0266		0.7362	0.2851		
	t-ratio		0.41*		21.85			5.24	-0.78*		10.35		0.35*	-1.99		

Tabel V.6 Totale koperdataset. CEC gecombineerd met k en organische stof-uitgangspunt. Activiteit

	const.			log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
	coëff.	st.dev.	t-ratio													
stap 1		2.69			0.678											907
		0.0278			0.0209											
		96.70			32.38											
stap 2		2.04			0.741		0.436		-0.310							581
		0.1716			0.0274		0.1054		0.1025							
		11.89			27.08		4.14		-3.02							
stap 3		2.02			0.727		0.262	-0.0681								645
		0.1974			0.0265		0.096	0.0682								
		10.22			27.43		2.72	-1.00*								
stap 4		1.81			0.751		0.757	-0.144	-0.721							511
		0.2613			0.0303		0.1571	0.0891	0.1171							
		6.94			24.81		4.82	-1.62*	-6.16							
stap 5 pH I		0.370			0.735		0.687	0.345	-0.587	0.245						322
		0.3054			0.0374		0.1534	0.1051	0.1109	0.0311						
		1.21*			19.64		4.48	3.28	-5.29	7.89						
stap 5 pH II		0.304			0.730		0.707	0.303	-0.604		0.256					322
		0.3147			0.0375		0.1540	0.1038	0.1112		0.0335					
		0.97*			19.45		4.59	2.92	-5.34		7.64					
stap 6 pH I		3.39			0.672		0.684	0.0999	-0.395	0.226			1.47			322
		0.4331			0.0342		0.1371	0.0978	0.1013	0.0279			0.1632			
		7.83			19.65		4.99	1.02*	-3.90	8.12			8.98			
stap 6 pH II		3.36			0.668		0.702	0.0632	-0.406		0.240					322
		0.4366			0.0341		0.1372	0.0962	0.1014		0.0299		0.1634			
		7.69			19.56		5.12	0.66*	-4.00		8.02		9.12			
stap 7 pH I		-0.453			0.683		0.613	0.136	-0.369	0.238				-0.561		322
		0.2834			0.0341		0.1378	0.0965	0.1024	0.0279				0.0636		
		-1.56*			20.05		4.45	1.69*	-3.61	8.54				-8.82		
stap 7 pH II		-0.556			0.679		0.630	0.126	-0.379		0.253			-0.571		322
		0.2973			0.0340		0.1379	0.0949	0.1025		0.0300			0.0637		
		-1.87*			19.95		4.57	1.32*	-3.70		8.44			-8.96		
stap 8 pH I		2.89			0.673		0.675	0.107	-0.391	0.228			1.28	-0.075		322
		2.213			0.0347		0.1434	0.1030	0.1032	0.0286			0.8380	0.3254		
		1.31*			19.42		4.71	1.04*	-3.79	7.95			1.52*	-0.23*		
stap 8 pH II		2.83			0.669		0.692	0.071	-0.401		0.242		1.29	-0.079		322
		2.223			0.0346		0.1434	0.1013	0.1033		0.0308		0.8399	0.3265		
		1.27*			19.33		4.82	0.70*	-3.88		7.85		1.53*	-0.24*		

Tabel V.7 Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario 1.

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{k _{lei} }	pH I	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R ² _{adj}	N
stap 1	coëff.	2.57			0.131								4.7	567
	st.dev.	0.0503			0.0243									
	t-ratio	50.96			5.38									
stap 2	coëff.	2.43			0.372	0.0835							27.1*	424
	st.dev.	0.2108			0.0295	0.0966								
	t-ratio	11.53			12.60	0.86*								
stap 3	coëff.	-1.39			0.709	0.534			0.564				52.8	424
	st.dev.	0.3036			0.0325	0.0832			0.037					
	t-ratio	-4.57			21.80	6.42			15.17					
stap 4	coëff.	1.94			0.663	0.283			0.536		1.27		57.1	369
	st.dev.	0.4971			0.0337	0.0847			0.036		0.1660			
	t-ratio	3.89			19.70	3.34			14.71		7.67			
stap 5	coëff.	-2.15			0.598	0.403			0.564			-0.608	64.0	408
	st.dev.	0.2819			0.0308	0.0793			0.032			0.0504		
	t-ratio	-7.64			19.41	5.09			17.42			-12.06		
stap 6	coëff.	-0.868			0.619	0.369			0.563		0.435	-0.420	65.5*	388
	st.dev.	0.8000			0.0352	0.0883			0.036		0.2685	0.0995		
	t-ratio	-1.09*			17.59	4.18			15.55		1.62*	-4.22		

Tabel V.8 Totale koperdataset. klei en organische stof-uitgangspunt. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario 1

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{k _{lei} }	pH I	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.57			0.131								4.7	567
	st.dev.	0.0503			0.0243									
	t-ratio	50.96			5.38									
stap 2	coëff.	2.90			0.129			-0.240					3.6	507
	st.dev.	0.1506			0.0288			0.0984						
	t-ratio	19.29			4.50			-2.44						
stap 3	coëff.													
	st.dev.													
	t-ratio													
stap 4	coëff.	3.12			0.0885		-0.480	-0.541					14.9	421
	st.dev.	0.1477			0.0296		0.0832	0.1126						
	t-ratio	21.13			2.99		-5.77	-4.81						
stap 5	coëff.	-0.463			0.519		0.167	-0.331	0.631				43.8	421
	st.dev.	0.2718			0.0379		0.0807	0.0925	0.043					
	t-ratio	-1.70*			13.69		2.07	-3.58	14.70					
stap 6	coëff.	3.83			0.508		-0.0669	-0.0619	0.490		1.81		60.6*	421
	st.dev.	0.3944			0.0317		0.0698	0.0801	0.037		0.1356			
	t-ratio	9.72			15.99		-0.96*	-0.77*	13.07		13.34			
stap 7	coëff.	-1.09			0.523		-0.0390	-0.0656	0.509			-0.710	61.1*	421
	st.dev.	0.2309			0.0315		0.0689	0.0795	0.036			0.0522		
	t-ratio	-4.72			16.57		-0.57*	-0.83*	13.82			-13.61		
stap 8	coëff.	-1.31			0.523		-0.0375	-0.0660	0.510		-0.080	-0.740	61.0*	421
	st.dev.	2.333			0.0324		0.0707	0.0797	0.038		0.8551	0.3310		
	t-ratio	-0.56*			16.17		-0.53*	-0.83*	13.29		-0.09*	-2.24		

Tabel V.9 Totale koperdataset. CEC gecombineerd met klei- en organische stof-uitgangspunt. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario 1

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.57			0.131								4.7	567
	st.dev.	0.0503			0.0243									
	t-ratio	50.96			5.38									
stap 2	coëff.	2.37			0.384	0.297		-0.298					24.8*	392
	st.dev.	0.2510			0.0344	0.1433		0.1269						
	t-ratio	9.45			11.17	2.07		-2.35*						
stap 3	coëff.	2.56			0.341	0.013	-0.340						23.4*	354
	st.dev.	0.2536			0.0350	0.1282	0.0965							
	t-ratio	10.08			9.73	0.10*	-3.53							
stap 4	coëff.	1.30			0.340	1.17	-0.795	-0.982					29.7	322
	st.dev.	0.3346			0.0361	0.2035	0.1176	0.1447						
	t-ratio	3.89			9.41	5.73	-6.76	-6.79						
stap 5	coëff.	-1.87			0.679	1.20	-0.278	-0.828	0.556				54.5	322
	st.dev.	0.3611			0.0388	0.1637	0.1024	0.1170	0.024					
	t-ratio	-5.19			17.50	7.31	-2.72	-7.08	13.19					
stap 6	coëff.	1.32			0.611	1.15	-0.470	-0.620	0.504		1.44		62.2	322
	st.dev.	0.5141			0.0363	0.1493	0.0963	0.1097	0.039		0.1778			
	t-ratio	2.57			16.82	7.68	-4.88	-5.65	12.93		8.09			
stap 7	coëff.	-2.49			0.623	1.08	-0.416	-0.598	0.521			-0.549	62.0	322
	st.dev.	0.3390			0.0362	0.1503	0.0952	0.1108	0.038			0.0691		
	t-ratio	-7.34			17.24	7.22	-7.37	-5.40	13.44			-7.95		
stap 8	coëff.	0.85			0.613	1.14	-0.464	-0.616	0.506		1.26	-0.070	62.1*	322
	st.dev.	2.434			0.0369	0.1549	0.1010	0.1114	0.040		0.9106	0.3531		
	t-ratio	0.35*			16.59	7.35	-4.59	-5.53	12.55		1.39*	-0.20*		

Tabel V.10 Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario 2

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R ² _{adj.}	N
stap 1	coëff.	2.73			0.352								20.7	567
	st.dev.	0.0452			0.0289									
	t-ratio	60.46			12.21									
stap 2	coëff.	2.28			0.478	0.177							37.0*	424
	st.dev.	0.1951			0.0302	0.0901								
	t-ratio	11.66			15.82	1.97*								
stap 3	coëff.	-1.12			0.743	0.574			0.497				57.4	424
	st.dev.	0.2880			0.0311	0.0792			0.035					
	t-ratio	-3.89			23.90	7.25			14.20					
stap 4	coëff.	1.98			0.711	0.354			0.485		1.24		62.1	369
	st.dev.	0.4654			0.0322	0.0802			0.033		0.1560			
	t-ratio	4.25			22.11	4.41			14.48		7.92			
stap 5	coëff.	-1.85			0.639	0.429			0.512			-0.567	66.8	408
	st.dev.	0.2734			0.0302	0.0761			0.030			0.0489		
	t-ratio	-6.78			21.18	5.64			16.56			-11.58		
stap 6	coëff.	-0.178			0.677	0.412			0.513		0.597	-0.321	61.9*	353
	st.dev.	0.7651			0.0345	0.0839			0.033		0.2559	0.0957		
	t-ratio	-0.23*			19.66	4.91			15.13		2.33	-3.35		

Tabel V.11 Totale koperdataset, klei- en organische stof-uitgangspunt. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario 2

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.73			0.352								20.7	567
	st.dev.	0.0452			0.0289									
	t-ratio	60.46			12.21									
stap 2	coëff.	3.27			0.390			0.357					20.1	507
	st.dev.	0.1303			0.0344			0.0868						
	t-ratio	25.09			11.32			-4.12						
stap 3	coëff.	2.72			0.343		-0.485						21.2	481
	st.dev.	0.0520			0.0329		0.0699							
	t-ratio	52.28			10.45		-6.94							
stap 4	coëff.	3.31			0.296		-0.451	-0.526					24.1	421
	st.dev.	0.1361			0.0380		0.0754	0.1059						
	t-ratio	24.30			7.80		-5.98	-4.96						
stap 5	coëff.	-0.307			0.699		0.257	-0.291	0.619				53.5	421
	st.dev.	0.2463			0.0387		0.0733	0.0842	0.038					
	t-ratio	-1.25*			18.08		3.50	-3.46	16.28					
stap 6	coëff.	3.29			0.632		0.0766	-0.0625	0.479		1.50		65.5*	421
	st.dev.	0.3655			0.0337		0.0648	0.0749	0.034		0.1237			
	t-ratio	9.00			18.73		1.18*	-0.83*	13.80		12.08			
stap 7	coëff.	-0.780			0.645		0.101	-0.0640	0.493			-0.589	66.0*	421
	st.dev.	0.2140			0.0333		0.0639	0.0742	0.034			0.0474		
	t-ratio	-3.65			19.34		1.58*	-0.86*	14.51			-12.42		
stap 8	coëff.	-2.17			0.649		0.111	-0.0670	0.500		-0.513	-0.784	66.0*	421
	st.dev.	2.180			0.0342		0.0658	0.0744	0.035		0.8000	0.3088		
	t-ratio	-1.00*			18.97		1.68*	-0.90*	14.10		-0.64*	-2.54		

Tabel V.12 Totale koperdataset. CEC gecombineerd met klei- en organische stof-uitgangspunt. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario 2

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.73			0.352								20.7	567
	st.dev.	0.0452			0.0289									
	t-ratio	60.46			12.21									
stap 2	coëff.	2.30			0.514	0.392		-0.350					36.0	392
	st.dev.	0.2279			0.0351	0.1321		0.1171						
	t-ratio	10.12			14.65	2.97		-2.98						
stap 3	coëff.	2.33			0.452	0.142	-0.304						32.3*	354
	st.dev.	0.2407			0.0365	0.1217	0.0881							
	t-ratio	9.68			12.38	1.17*	-3.45							
stap 4	coëff.	1.36			0.458	1.15	-0.670	-0.951					37.8	322
	st.dev.	0.3147			0.0386	0.1906	0.1090	0.1358						
	t-ratio	4.31			11.89	6.03	-6.15	-7.01						
stap 5	coëff.	-1.61			0.754	1.15	-0.161	-0.794	0.520				59.8*	322
	st.dev.	0.3377			0.0382	0.1532	0.0957	0.1097	0.039					
	t-ratio	-4.76			19.75	7.53	-1.69*	-7.23	13.23					
stap 6	coëff.	1.20			0.680	1.11	-0.341	-0.611	0.476		1.27		65.8*	322
	st.dev.	0.4893			0.0366	0.1416	0.0916	0.1043	0.036		0.1710			
	t-ratio	2.46			18.57	7.83	-3.72	-5.86	12.96		7.45			
stap 7	coëff.	-2.17			0.692	1.05	-0.293	-0.592	0.491			-0.488	65.6	322
	st.dev.	0.3218			0.0364	0.1424	0.0903	0.1052	0.036			0.0664		
	t-ratio	-6.75			19.02	7.40	-3.25	-5.62	13.44			-7.35		
stap 8	coëff.	0.50			0.682	1.10	-0.332	-0.606	0.479		1.01	-0.104	65.7*	322
	st.dev.	2.317			0.0372	0.1470	0.0962	0.1059	0.038		0.8676	0.3361		
	t-ratio	0.22*			18.34	7.46	-3.45	-5.72	12.61		1.17*	-0.31		

Tabel V.13 Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 1, DOC-scenario 1

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{k _{lei} }	pH I	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.75			0.104								5.8	545
	st.dev.	0.0650			0.0177									
	t-ratio	42.35			5.89									
stap 2	coëff.	3.01			0.237	-0.0403							23.2	402
	st.dev.	0.2236			0.0213	0.0991								
	t-ratio	13.45			11.10	-0.41*								
stap 3	coëff.	-1.31			0.581	0.489			0.716				57.5	402
	st.dev.	0.2919			0.0249	0.0793			0.039					
	t-ratio	-4.48			23.38	6.17			17.99					
stap 4	coëff.	2.22			0.586	0.408			0.716		1.55		62.7	369
	st.dev.	0.4533			0.0262	0.0806			0.039		0.1542			
	t-ratio	4.89			22.39	5.07			18.32		10.03			
stap 5	coëff.	-1.93			0.487	0.434			0.680			-0.451	64.4	386
	st.dev.	0.2868			0.0255	0.0809			0.037			0.0523		
	t-ratio	-6.74			19.12	5.37			18.33			-8.63		
stap 6	coëff.	0.855			0.562	0.528			0.735		1.24	-0.175	63.6*	353
	st.dev.	0.7371			0.0275	0.0837			0.038		0.0945	0.2544		
	t-ratio	1.16*			20.42	6.31			19.13		4.87	-1.85*		

Tabel V.14 Totale koperdataset. organische stof en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 1, DOC-scenario 1

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.75			0.104								5.8	545
	st.dev.	0.0650			0.0177									
	t-ratio	42.35			5.89									
stap 2	coëff.	3.19			0.114			-0.288					5.2	485
	st.dev.	0.1721			0.0216			0.1001						
	t-ratio	18.51			5.30			-2.88						
stap 3	coëff.	2.64			0.0864		-0.413						6.2	481
	st.dev.	0.0865			0.0224		0.0780							
	t-ratio	30.54			3.86		-5.30							
stap 4	coëff.	3.15			0.0509		-0.439	-0.532					14.0	421
	st.dev.	0.1666			0.0241		0.0813	0.1131						
	t-ratio	18.90			2.11		-5.39	-4.71						
stap 5	coëff.	-1.67			0.720		0.845	-0.197	1.06				60.1	421
	st.dev.	0.2470			0.0346		0.0805	0.0786	0.048					
	t-ratio	-6.76			20.81		10.50	-2.51	21.97					
stap 6	coëff.	1.84			0.652		0.582	-0.0144	0.882		1.36		69.2*	421
	st.dev.	0.3833			0.0310		0.0746	0.0710	0.045		0.1222			
	t-ratio	4.81			21.03		7.81	-0.20*	19.33		11.12			
stap 7	coëff.	-1.87			0.663		0.610	0.0138	0.899			-0.539	69.7*	421
	st.dev.	0.2158			0.0305		0.0730	0.0702	0.044			0.0466		
	t-ratio	-8.66			21.73		8.36	-0.20*	20.19			-11.56		
stap 8	coëff.	-4.26			0.672		0.635	-0.0184	0.915		-0.878	-0.872	69.8*	421
	st.dev.	2.070			0.0314		0.0759	0.0703	0.046		0.2908	0.7560		
	t-ratio	-2.06			21.39		8.36	-0.26*	19.67		-3.00	-1.16*		

Tabel V.15 Totale koperdataset. CEC met organische stof- en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 1, DOC-scenario 1

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.75			0.104								5.8	545
	st.dev.	0.0650			0.0177									
	t-ratio	42.35			5.89									
stap 2	coëff.	2.89			0.250	0.235		-0.350					21.3	370
	st.dev.	0.2712			0.0250	0.1513		0.1359						
	t-ratio	10.67			10.01	1.55*		-2.57						
stap 3	coëff.	3.06			0.201	-0.125	-0.185						16.2*	354
	st.dev.	0.2592			0.0267	0.1316	0.0972							
	t-ratio	11.80			7.53	-0.95*	-1.90*							
stap 4	coëff.	1.79			0.184	0.968	-0.628	-0.903					20.6	322
	st.dev.	0.3624			0.0284	0.2144	0.1231	0.1534						
	t-ratio	4.94			6.48	4.52	-5.10	-5.89						
stap 5	coëff.	-2.27			0.727	0.775	0.508	-0.559	0.955				60.6	322
	st.dev.	0.3410			0.0363	0.1514	0.1074	0.1097	0.053					
	t-ratio	-6.67			20.05	5.12	4.74	-5.09	17.96					
stap 6	coëff.	0.609			0.657	0.768	0.262	-0.401	0.866		1.27		66.5*	322
	st.dev.	0.4963			0.0347	0.1397	0.1043	0.1034	0.050		0.1691			
	t-ratio	1.23*			18.94	5.50	2.51	-3.88	17.19		7.51			
stap 7	coëff.	-2.78			0.669	0.705	0.319	-0.373	0.888			-0.496	66.6	322
	st.dev.	0.3209			0.0342	0.1397	0.1019	0.1039	0.049			0.0652		
	t-ratio	-8.66			19.54	5.05	3.13	-3.59	17.88			-7.61		
stap 8	coëff.	-2.04			0.666	0.719	0.306	-0.378	0.883		0.278	-0.391	66.5*	322
	st.dev.	2.322			0.0355	0.1458	0.1107	0.1052	0.052		0.3346	0.8658		
	t-ratio	-0.88*			18.78	4.93	2.76	-3.59	16.86		-1.17*	0.32*		

Tabel V.16 Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 2, DOC-scenario 1

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{k _{lei} }	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R ² _{adj.}	N
stap 1	coëff.	2.85			0.14777								9.9	545
	st.dev.	0.0645			0.0189									
	t-ratio	44.20			7.78									
stap 2	coëff.	2.99			0.256	-0.0181							25.6*	402
	st.dev.	0.2192			0.0216	0.0975								
	t-ratio	13.65			11.83	-0.19*								
stap 3	coëff.	-1.37			0.584	0.485			0.731				57.5	402
	st.dev.	0.3011			0.0250	0.0792			0.042					
	t-ratio	-4.54			23.35	6.12			17.33					
stap 4	coëff.	2.15			0.589	0.407			0.733		1.55		62.7	369
	st.dev.	0.4583			0.0263	0.0805			0.041		0.1542			
	t-ratio	4.69			22.40	5.05			17.77		10.05			
stap 5	coëff.	-2.02			0.491	0.429			0.701			-0.453	64.3	386
	st.dev.	0.2961			0.0255	0.0807			0.039			0.0523		
	t-ratio	-6.84			19.21	5.31			17.90			-8.66		
stap 6	coëff.	0.716			0.566	0.526			0.757		1.23	-0.184	63.6	353
	st.dev.	0.7464			0.0276	0.0836			0.040		0.2548	0.0951		
	t-ratio	0.96*			20.53	6.29			18.66		4.81	-1.93*		

Tabel V.17 Totale koperdataset, organische stof- en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 2, DOC-scenario 1

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.85			0.147								9.9	545
	st.dev.	0.0645			0.0189									
	t-ratio	44.20			7.78									
stap 2	coëff.	3.39			0.166			-0.354					9.5	485
	st.dev.	0.1667			0.0229			0.0968						
	t-ratio	20.34			7.25			-3.65						
stap 3	coëff.	2.77			0.134		-0.418						9.3	481
	st.dev.	0.0861			0.0238		0.0751							
	t-ratio	32.22			5.61		-5.57							
stap 4	coëff.	3.27			0.0913		-0.432	-0.535					15.5	421
	st.dev.	0.1652			0.0264		0.0797	0.1120						
	t-ratio	19.82			3.46		-5.43	-4.78						
stap 5	coëff.	-1.56			0.692		0.715	-0.246	1.05				55.9	421
	st.dev.	0.2742			0.3610		0.0821	0.0822	0.053					
	t-ratio	-5.70			19.17		8.71	-2.99	19.60					
stap 6	coëff.	2.18			0.635		0.500	-0.0135	0.882		1.53		68.5*	421
	st.dev.	0.3706			0.0308		0.0713	0.0717	0.047		0.1179			
	t-ratio	5.89			20.59		7.01	-0.19*	18.62		12.95			
stap 7	coëff.	-2.00			0.647		0.532	-0.0132	0.905			-0.603	69.2*	421
	st.dev.	0.2317			0.0304		0.0700	0.0709	0.046			0.0451		
	t-ratio	-8.62			21.30		7.60	-0.19*	19.50			-13.39		
stap 8	coëff.	-4.11			0.655		0.552	-0.0172	0.919		-0.774	-0.899	69.2*	421
	st.dev.	2.094			0.03122		0.0727	0.0710	0.048		0.2946	0.7627		
	t-ratio	-1.96*			20.97		7.60	-0.24*	18.97		-3.05	-1.02*		

Tabel V.18 Totale koperdataset. CEC met organische stof- en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 2, DOC-scenario 1

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R ² _{adj}	N
stap 1	coëff.	2.85			0.147								9.9	545
	st.dev.	0.0645			0.0189									
	t-ratio	44.20			7.78									
stap 2	coëff.	2.89			0.274	0.278		-0.386					24.1*	370
	st.dev.	0.2644			0.0253	0.1488		0.1388						
	t-ratio	10.94			10.83	1.87*		-2.89						
stap 3	coëff.	3.04			0.221	-0.098	-0.168						18.1*	354
	st.dev.	0.2562			0.0272	0.1304	0.0953							
	t-ratio	11.88			8.13	-0.75*	-1.76*							
stap 4	coëff.	1.85			0.204	0.952	-0.589	-0.892					22.0	322
	st.dev.	0.3601			0.0293	0.2133	0.1219	0.1519						
	t-ratio	5.15			6.96	4.48	-4.83	-5.87						
stap 5	coëff.	-2.34			0.723	0.803	0.461	-0.576	0.961				60.1	322
	st.dev.	0.3525			0.0365	0.1522	0.1061	0.1102	0.055					
	t-ratio	-6.62			19.84	5.28	4.35	-5.23	17.41					
stap 6	coëff.	0.593			0.653	0.792	0.219	-0.411	0.875		1.30		66.3*	322
	st.dev.	0.5003			0.0347	0.1399	0.1025	0.1036	0.051		0.1693			
	t-ratio	1.19*			18.83	5.66	2.14	-3.97	16.86		7.68			
stap 7	coëff.	-2.88			0.665	0.729	0.276	-0.383	0.899			-0.508	66.4	322
	st.dev.	0.3310			0.0343	0.1399	0.1002	0.1041	0.051			0.0654		
	t-ratio	-8.71			19.42	5.21	2.76	-3.68	17.54			-7.78		
stap 8	coëff.	-2.04			0.662	0.744	0.261	-0.388	0.893		0.318	-0.388	66.3*	322
	st.dev.	2.333			0.0355	0.1459	0.1086	0.1053	0.054		0.8680	0.3358		
	t-ratio	-0.87*			18.66	5.10	2.40	-3.69	16.53		0.37*	-1.15*		

Tabel V.19 Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 1, DOC-scenario 2

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{k _{klei} }	pH I	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.65			0.138								5.8	529
	st.dev.	0.0561			0.0238									
	t-ratio	47.21			5.80									
stap 2	coëff.	2.49			0.313	0.099							24.7*	386
	st.dev.	0.2371			0.0280	0.1049								
	t-ratio	10.52			11.21	0.95*								
stap 3	coëff.	-2.83			0.733	0.861			0.744				65.2	386
	st.dev.	0.2992			0.0275	0.0799			0.035					
	t-ratio	-9.45			26.66	10.78			21.12					
stap 4	coëff.	-0.895			0.669	0.661			0.689		0.613		64.7*	353
	st.dev.	0.4981			0.0297	0.0841			0.035		0.1561			
	t-ratio	-1.80*			22.54	7.87			19.20		3.93			
stap 5	coëff.	-2.85			0.641	0.704			0.696			-0.338	68.7	386
	st.dev.	0.2836			0.0295	0.0793			0.034			0.0507		
	t-ratio	-10.04			21.68	8.87			20.35			-6.66		
stap 6	coëff.	-2.21			0.650	0.649			0.692		0.158	-0.224	65.2*	353
	st.dev.	0.7322			0.0305	0.0836			0.035		0.2425	0.0918		
	t-ratio	-3.02			21.30	7.76			19.41		0.65*	-2.44		

Tabel V.20 Totale koperdataset. organische stof- en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische complexatie. pH-scenario 1, DOC-scenario 2

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R ² _{adj}	N
stap 1	coëff.	2.65			0.138								5.8	529
	st.dev.	0.0561			0.0238									
	t-ratio	47.21			5.80									
stap 2	coëff.	3.04			0.161			-0.237					7.2	485
	st.dev.	0.1440			0.0256			0.0932						
	t-ratio	21.14			6.26			-2.54						
stap 3	coëff.	2.54			0.125		-0.559						11.1	465
	st.dev.	0.0668			0.0271		0.0778							
	t-ratio	38.10			4.60		-7.20							
stap 4	coëff.	3.19			0.129		-0.498	-0.504					17.5	421
	st.dev.	0.1434			0.0272		0.0807	0.1105						
	t-ratio	22.27			4.72		-6.17	-4.56						
stap 5	coëff.	-1.58			0.673		0.434	-0.0150	0.829				62.6*	421
	st.dev.	0.2335			0.0304		0.0683	0.0775	0.036					
	t-ratio	-6.78			22.16		6.36	-0.19*	22.47					
stap 6	coëff.	0.955			0.596		0.254	0.0765	0.687		0.920		66.3*	421
	st.dev.	0.4326			0.0310		0.0700	0.0748	0.040		0.1346			
	t-ratio	2.21			19.24		3.62	1.02*	16.89		6.83			
stap 7	coëff.	-1.56			0.601		0.263	0.0828	0.692			-0.378	67.0*	421
	st.dev.	0.2196			0.0310		0.0682	0.0740	0.039			0.0507		
	t-ratio	-7.09			19.94		3.86	1.12*	17.66			-7.44		
stap 8	coëff.	-7.54			0.628		0.321	0.0778	0.733		-2.19	-1.20	67.5*	421
	st.dev.	2.211			0.0316		0.0709	0.0735	0.041		0.8045	0.3061		
	t-ratio	-3.41			19.90		4.52	1.06*	17.58		-3.91	-2.72		

Tabel V.21 Totale koperdataset. CEC met organische stof- en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 1, DOC-scenario 2

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.65			0.138								5.8	529
	st.dev.	0.0561			0.0238									
	t-ratio	47.21			5.80									
stap 2	coëff.	2.54			0.325	0.193		-0.170					25.3*	370
	st.dev.	0.2530			0.0290	0.1472		0.1284						
	t-ratio	10.04			11.20	1.31*		-1.32*						
stap 3	coëff.	2.00			0.289	0.312	-0.508						22.8	338
	st.dev.	0.3049			0.0308	0.1489	0.1080							
	t-ratio	6.55			9.40	2.09	-4.71							
stap 4	coëff.	1.41			0.286	1.06	-0.729	-0.837					29.7	322
	st.dev.	0.3345			0.0304	0.2021	0.1165	0.1441						
	t-ratio	4.23			9.42	5.26	-6.25	-5.81						
stap 5	coëff.	-2.68			0.712	0.994	0.0319	-0.432	0.745				66.1*	322
	st.dev.	0.3213			0.0312	0.1405	0.0909	0.1025	0.040					
	t-ratio	-8.34			22.78	7.07	0.35*	-4.21	18.46					
stap 6	coëff.	-1.40			0.666	0.979	-0.0631	-0.382	0.701		0.516		66.8*	322
	st.dev.	0.5526			0.0348	0.1391	0.0959	0.1029	0.042		0.1826			
	t-ratio	-2.54			19.13	7.04	-0.66*	-3.72	16.32		2.82			
stap 7	coëff.	-2.79			0.668	0.952	-0.0494	-0.364	0.705			-0.220	67.0*	322
	st.dev.	0.3188			0.0338	0.1391	0.0932	0.1033	0.041			0.0692		
	t-ratio	-8.77			19.78	6.84	-0.53*	-3.53	16.91			-3.18		
stap 8	coëff.	-5.92			0.684	0.902	0.005	-0.343	0.728		-1.17	0.656	67.1*	322
	st.dev.	2.368			0.0358	0.1440	0.1017	0.1044	0.044		0.8796	0.3345		
	t-ratio	-2.50			19.11	6.26	0.05*	-3.28	16.21		-1.33*	-1.96*		

Tabel V.22 Totale koperdataset. CEC-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 2, DOC-scenario 2

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj.} ²	N
stap 1	coëff.	2.82			0.297								19.0	529
	st.dev.	0.0514			0.0266									
	t-ratio	54.82			11.18									
stap 2	coëff.	2.43			0.367	0.149							30.4*	386
	st.dev.	0.2260			0.0284	0.1006								
	t-ratio	10.73			12.94	1.48*								
stap 3	coëff.	-2.66			0.732	0.862			0.711				65.8	386
	st.dev.	0.3004			0.0271	0.0791			0.035					
	t-ratio	-8.85			27.07	10.89			19.92					
stap 4	coëff.	-0.861			0.671	0.665			0.661		0.566		65.2*	353
	st.dev.	0.4973			0.0294	0.0835			0.036		0.1556			
	t-ratio	-1.73*			22.85	7.97			18.27		3.63			
stap 5	coëff.	-2.71			0.644	0.712			0.672			-0.319	68.9	386
	st.dev.	0.2866			0.0294	0.0792			0.034			0.0511		
	t-ratio	-9.46			21.88	8.99			19.44			-6.24		
stap 6	coëff.	-2.01			0.653	0.654			0.666		0.175	-0.193	65.5*	353
	st.dev.	0.7367			0.0303	0.0833			0.036		0.2422	0.0922		
	t-ratio	-2.72			21.55	7.85			18.45		0.72*	-2.10		

Tabel V.23 Totale koperdataset. organische stof- en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 2, DOC-scenario 2

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.82			0.297								19.0	529
	st.dev.	0.0514			0.0266									
	t-ratio	54.82			11.18									
stap 2	coëff.	3.25			0.317			-0.275					20.8	485
	st.dev.	0.1262			0.0279			0.0837						
	t-ratio	25.76			11.36			-3.28						
stap 3	coëff.	2.75			0.279		-0.508						21.6	465
	st.dev.	0.0615			0.0302		0.0707							
	t-ratio	44.68			9.25		-7.18							
stap 4	coëff.	3.28			0.265		-0.443	-0.429					26.2	421
	st.dev.	0.1319			0.0308		0.0743	0.1049						
	t-ratio	24.84			8.62		-5.97	-4.09						
stap 5	coëff.	-1.33			0.720		0.462	0.0330	0.779				66.9*	421
	st.dev.	0.2217			0.0288		0.0638	0.0732	0.034					
	t-ratio	-5.99			25.02		7.23	0.45*	22.65					
stap 6	coëff.	0.270			0.654		0.349	0.0833	0.686		0.578		68.2*	421
	st.dev.	0.4280			0.0321		0.0677	0.0726	0.040		0.1334			
	t-ratio	0.63*			20.39		5.15	1.15*	17.18		4.33			
stap 7	coëff.	-1.31			0.653		0.349	0.0898	0.685			-0.249	68.7*	421
	st.dev.	0.2157			0.0311		0.0661	0.0721	0.038			0.0502		
	t-ratio	-6.06			20.98		5.29	1.25*	17.77			-4.97		
stap 8	coëff.	-8.28			0.688		0.419	0.0846	0.733		-2.55	-1.20	69.4*	421
	st.dev.	2.153			0.0326		0.0687	0.0713	0.040		0.7835	0.2969		
	t-ratio	-3.84			21.11		6.10	1.19*	17.92		-3.25	-4.05		

Tabel V.24 Totale koperdataset. CEC met organische stof- en klei-uitgangspunt. Correctie voor organische en anorganische complexatie. pH-scenario 2, DOC-scenario 2

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.82			0.297								19.0	529
	st.dev.	0.0514			0.0266									
	t-ratio	54.82			11.18									
stap 2	coëff.	2.46			0.381	0.270		-0.203					31.2*	370
	st.dev.	0.2405			0.0294	0.1415		0.1233						
	t-ratio	10.21			12.95	1.91*		-1.64*						
stap 3	coëff.	1.99			0.339	0.332	-0.447						27.4	338
	st.dev.	0.2957			0.0316	0.1444	0.1037							
	t-ratio	6.73			10.72	2.30	-4.32							
stap 4	coëff.	1.46			0.332	1.03	-0.649	-0.792					33.6	322
	st.dev.	0.3253			0.0313	0.1961	0.1126	0.1402						
	t-ratio	4.50			10.60	5.25	-5.76	-5.65						
stap 5	coëff.	-2.51			0.716	0.964	0.0634	-0.414	0.721				66.7*	322
	st.dev.	0.3211			0.0310	0.1389	0.0892	0.1015	0.040					
	t-ratio	-7.83			23.14	6.94	0.71*	-4.07	17.79					
stap 6	coëff.	-1.49			0.678	0.954	-0.0151	-0.375	0.686		0.416		67.1*	322
	st.dev.	0.5533			0.03514	0.1381	0.0952	0.1023	0.043		0.1842			
	t-ratio	-2.70			19.30	6.91	-0.16*	-3.67	15.92		2.26			
stap 7	coëff.	-2.62			0.678	0.931	-0.0065	-0.359	0.689			-0.183	67.3*	322
	st.dev.	0.3206			0.0340	0.1382	0.0923	0.1027	0.042			0.0698		
	t-ratio	-8.17			19.93	6.73	-0.07*	-3.50	16.43			-2.62		
stap 8	coëff.	-5.97			0.695	0.877	0.052	-0.336	0.713		-1.25	-0.649	67.4*	322
	st.dev.	2.359			0.0361	0.1430	0.1009	0.1038	0.045		0.8764	0.3329		
	t-ratio	-2.53			19.28	6.14	0.52*	-3.24	15.82		-1.95*	-1.43*		

Tabel V.25 Best model dataset. Concentraties

	const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	pH I	pH II	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.42	0.608						47.5	408
	st.dev.	0.0375	0.0316							
	t-ratio	64.52	19.23							
stap 2	coëff.	1.46	0.625		0.446				50.8	408
	st.dev.	0.1853	0.0308		0.0846					
	t-ratio	7.90	20.30		5.27					
stap 3 pH I	coëff.	0.094	0.651		0.641	0.169			54.7*	408
	st.dev.	0.2895	0.0299		0.0875	0.028				
	t-ratio	0.33*	21.79		7.32	5.99				
stap 3 pH II	coëff.	0.046	0.653		0.633		0.183		54.6*	408
	st.dev.	0.2982	0.0300		0.0872		0.030			
	t-ratio	0.15*	21.81		7.26		5.92			
stap 4 pH I	coëff.	-0.775	0.567		0.445	0.225		-0.625	68.5	408
	st.dev.	0.2499	0.0257		0.0473	0.023		0.0467		
	t-ratio	-3.10	22.10		5.99	9.41		-13.37		
stap 4 pH II	coëff.	-0.869	0.571		0.438		0.246	-0.629	68.6	408
	st.dev.	0.2573	0.0257		0.0740		0.026	0.0468		
	t-ratio	-3.38	22.23		5.91		9.44	-13.44		

Tabel V.26 Best model dataset. Activiteiten

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	pH I	pH II	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.60		0.613						47.8	408
	st.dev.	0.0407		0.0137							
	t-ratio	63.88		19.32							
stap 2	coëff.	1.69		0.627		0.424				50.7	408
	st.dev.	0.1851		0.0310		0.0846					
	t-ratio	9.15		20.27		5.01					
stap 3 pH I	coëff.	0.307		0.654		0.622	0.173			54.8*	408
	st.dev.	0.2880		0.0300		0.0873	0.028				
	t-ratio	1.07*		21.83		7.13	6.11				
stap 3 pH II	coëff.	0.260		0.657		0.615		0.186		54.7*	408
	st.dev.	0.2966		0.0301		0.0870		0.030			
	t-ratio	0.88*		21.84		7.06		6.03			
stap 4 pH I	coëff.	-0.604		0.572		0.428	0.229		-0.632	69.0	408
	st.dev.	0.2476		0.0255		0.0736	0.023		0.0463		
	t-ratio	-2.44		22.40		5.82	9.64		-13.66		
stap 4 pH II	coëff.	-0.697		0.576		0.420		0.251	-0.636	69.0	408
	st.dev.	0.2549		0.0256		0.0733		0.025	0.0463		
	t-ratio	-2.74		22.53		5.73		9.66	-13.73		

Tabel V.27 Best model dataset. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario I

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	pH I	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.61			0.372				23.7	408
	st.dev.	0.0543			0.0329					
	t-ratio	48.00			11.30					
stap 2	coëff.	2.38			0.368	0.104			23.7*	408
	st.dev.	0.2387			0.0332	0.1057				
	t-ratio	9.96			11.06	0.98*				
stap 3	coëff.	-1.57			0.700	0.592	0.570		51.2	408
	st.dev.	0.3236			0.0345	0.0906	0.037			
	t-ratio	-4.85			20.28	6.54	15.11			
stap 4	coëff.	-2.15			0.598	0.403	0.564	-0.608	64.0	408
	st.dev.	0.2819			0.0308	0.0793	0.032	0.0504		
	t-ratio	-7.64			19.41	5.09	17.42	-12.06		

Tabel V.28 Best model dataset. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario II

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	pH II	log{SV}	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.67			0.496				34.1	408
	st.dev.	0.0503			0.0341					
	t-ratio	53.13			14.55					
stap 2	coëff.	2.32			0.492	0.161			34.4	408
	st.dev.	0.2181			0.0341	0.0974				
	t-ratio	10.65			14.42	1.65				
stap 3	coëff.	-1.23			0.743	0.608	0.502		55.9	408
	st.dev.	0.3092			0.0332	0.0859	0.035			
	t-ratio	-3.99			22.41	7.08	14.10			
stap 4	coëff.	-1.85			0.639	0.429	0.512	-0.567	66.8	408
	st.dev.	0.2734			0.0302	0.0761	0.030	0.0489		
	t-ratio	-6.78			21.18	5.64	16.56	-11.58		

Tabel V.29 Best model dataset. Correctie voor organische en anorganische complexatie. DOC-scenario I (overschatting). pH-scenario I

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	pH I	log{SV}	R ² _{adj}	N
stap 1	coëff.	2.89			0.231				20.4	386
	st.dev.	0.0745			0.0232					
	t-ratio	38.84			9.98					
stap 2	coëff.	2.89			0.231	0.002			20.2*	386
	st.dev.	0.2579			0.0235	0.1092				
	t-ratio	11.21			9.83	0.02*				
stap 3	coëff.	-1.67			0.576	0.594	0.733		57.5	386
	st.dev.	0.3113			0.0254	0.0860	0.039			
	t-ratio	-5.35			22.65	6.92	18.37			
stap 4	coëff.	-1.93			0.487	0.434	0.680	-0.451	64.4	386
	st.dev.	0.2868			0.0255	0.0809	0.037	0.0523		
	t-ratio	-6.74			19.12	5.37	18.33	-8.63		

Tabel V.30 Best model dataset. Correctie voor organische en anorganische complexatie. DOC-scenario I (overschatting). pH-scenario II

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	pH II	log{SV}	R ² _{adj}	N
stap 1	coëff.	2.93			0.252				22.8	386
	st.dev.	0.0738			0.0236					
	t-ratio	39.76			10.72					
stap 2	coëff.	2.90			0.252	0.016			22.6*	386
	st.dev.	0.2522			0.0238	0.1071				
	t-ratio	11.50			10.58	0.15*				
stap 3	coëff.	-1.73			0.579	0.589	0.750		57.4	386
	st.dev.	0.3214			0.0256	0.0858	0.042			
	t-ratio	-5.38			22.66	6.86	17.71			
stap 4	coëff.	-2.02			0.491	0.429	0.701	-0.453	64.3	386
	st.dev.	0.2961			0.0255	0.0807	0.039	0.0523		
	t-ratio	-6.84			19.21	5.31	17.90	-8.66		

Tabel V.31 Best model dataset. Correctie voor organische en anorganische complexatie. DOC-scenario II (onderschatting). pH-scenario I

	const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	pH I	R ² _{adj}	N
stap 1	coëff.	2.71		0.315			24.8	386
	st.dev.	0.0571		0.0279				
	t-ratio	47.55		11.30				
stap 2	coëff.	2.49		0.313	0.099		24.7*	386
	st.dev.	0.2371		0.0280	0.1049			
	t-ratio	10.52		11.21	0.95*			
stap 3	coëff.	-2.83		0.733	0.861	0.744	65.2	386
	st.dev.	0.2992		0.0275	0.0799	0.035		
	t-ratio	-9.45		26.66	10.78	21.12		

Tabel V.32 Best model dataset. Correctie voor organische en anorganische complexatie. DOC-scenario II (onderschatting). pH-scenario II

		const.	log[Cu]	log(Cu)	log(Cu ²⁺)	log{CEC}	pH II	R ² _{adj}	N
stap 1	coëff.	2.75			0.368			30.2	386
	st.dev.	0.0548			0.0284				
	t-ratio	50.24			12.95				
stap 2	coëff.	2.43			0.367	0.149		30.4*	386
	st.dev.	0.2260			0.0284	0.1006			
	t-ratio	10.73			12.94	1.48*			
stap 3	coëff.	-2.66			0.732	0.862	0.711	65.8	386
	st.dev.	0.3004			0.0271	0.0791	0.035		
	t-ratio	-8.85			27.07	10.89	19.92		

Bijlage VI Resultaten van de stapsgewijze regressies uitgevoerd op de verschillende zinkdatasets

Tabel VI.1	Concentraties. Totale dataset. CEC-uitgangspunt	55
Tabel VI.2	Concentraties. Totale dataset. organische stof- en klei-uitgangspunt . . .	56
Tabel VI.3	Concentraties. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof- en klei-uitgangspunt	57
Tabel VI.4	Activiteiten. Totale dataset. CEC-uitgangspunt	58
Tabel VI.5	Activiteiten. Totale dataset. Organische stof- en klei-uitgangspunt	59
Tabel VI.6	Activiteiten. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof en klei-uitgangspunt	60
Tabel VI.7	Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. CEC-uitgangspunt. pH-scenario I	61
Tabel VI.8	Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. organische stof- en klei-uitgangspunt. pH-scenario I	62
Tabel VI.9	Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof en klei-uitgangspunt. pH-scenario I	63
Tabel VI.10	Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. CEC-uitgangspunt. pH-scenario II	64
Tabel VI.11	Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. organische stof en klei-uitgangspunt. pH-scenario II	65
Tabel VI.12	Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof en klei-uitgangspunt. pH-scenario II	66
Tabel VI.13	Data met precipitatiekans verwijderd. Totale dataset. CEC-uitgangspunt. pH-scenario I	67
Tabel VI.14	Data met precipitatiekans verwijderd. Totale dataset. organische stof en klei-uitgangspunt. pH-scenario I	68
Tabel VI.15	Data met precipitatiekans verwijderd. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof en klei-uitgangspunt. pH-scenario I	69
Tabel VI.16	Data met precipitatiekans verwijderd. Totale dataset. CEC-uitgangspunt. pH-scenario II	70
Tabel VI.17	Data met precipitatiekans verwijderd. Totale dataset. organische stof en klei-uitgangspunt. pH-scenario II	71
Tabel VI.18	Data met precipitatiekans verwijderd. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof en klei-uitgangspunt. pH-scenario II	72
Tabel VI.19	Beste model dataset. Concentraties	73
Tabel VI.20	Beste model dataset. Activiteiten	74
Tabel VI.21	Beste model dataset. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario I	75
Tabel VI.22	Beste model dataset. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario II	75
Tabel VI.23	Beste model dataset. Correctie voor anorganische complexatie.	

	Precipitatie-data verwijderd. pH-scenario I	76
Tabel VI.24	Beste model dataset. Correctie voor anorganische complexatie.	
	Precipitatie-data verwijderd. pH-scenario II	76

Tabel VI.1 Concentraties. Totale dataset. CEC-uitgangspunt

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{k _{lei} }	pH I	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R ² _{adj}	N
stap 1	coëff.	2.15	0.564										53.7	1162
	st.dev.	0.0209	0.0154											
	t-ratio	102.61	36.68											
stap 2	coëff.	0.265	0.639			0.888							67.0	934
	st.dev.	0.1212	0.0148			0.0583								
	t-ratio	2.18	43.22			15.24								
stap 3 pH I	coëff.	-1.07	0.697			0.675			0.282				79.8	478
	st.dev.	0.1531	0.0165			0.0662			0.0194					
	t-ratio	-6.97	42.36			10.19			14.57					
stap 3 pH II	coëff.	-1.30	0.706			0.624				0.342			81.0	478
	st.dev.	0.1540	0.0160			0.0648				0.0214				
	t-ratio	-8.46	44.09			9.62				15.99				
stap 4 pH I	coëff.	-1.09	0.698			0.661			0.278		-0.0047		80.6*	370
	st.dev.	0.2996	0.0190			0.0731			0.0245		0.0866			
	t-ratio	-3.65	36.74			9.05			11.33		-0.05*			
stap 4 pH II	coëff.	-1.01	0.708			0.597				0.338	0.144		81.6*	370
	st.dev.	0.2806	0.0185			0.0721				0.0270	0.0808			
	t-ratio	-3.61	38.24			8.28				12.50	1.78*			

Tabel VI.2 Concentraties. Totale dataset. organische stof- en klei-uitgangspunt

			const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{add} ²	N
stap 1	coëff.		2.15	0.564										53.7	1162
	st.dev.		0.0209	0.0154											
	t-ratio		102.61	36.68											
stap 2	coëff.		1.08	0.625					0.830					65.4	858
	st.dev.		0.0888	0.0159					0.0656						
	t-ratio		12.11	39.38					12.65						
stap 3	coëff.		2.19	0.560				0.184						56.1	995
	st.dev.		0.0229	0.0166				0.0455							
	t-ratio		95.84	33.67				4.05							
stap 4	coëff.		1.09	0.617				0.0424	0.827					64.4*	822
	st.dev.		0.0960	0.0167				0.0488	0.0703						
	t-ratio		11.38	36.99				0.87*	11.76						
stap 5 pH I	coëff.		-0.313	0.716				0.373	0.477	0.289				79.3	415
	st.dev.		0.1640	0.0209				0.0586	0.0813	0.0239					
	t-ratio		-1.91*	34.25				6.37	5.87	12.09					
stap 5 pH II	coëff.		-0.651	0.728				0.385	0.425		0.360			80.7	415
	st.dev.		0.1693	0.0202				0.0564	0.0790		0.0263				
	t-ratio		-3.84	36.07				6.83	5.39		13.71				
stap 6 pH I	coëff.		-1.17	0.694				0.719	0.195	0.333		-0.483		82.1*	291
	st.dev.		0.3112	0.0233				0.0846	0.1037	0.0298		0.0921			
	t-ratio		-3.75	29.79				8.49	1.88*	11.18		-5.24			
stap 6 pH II	coëff.		-1.03	0.699				0.668	0.174		0.375	-0.316		82.2*	291
	st.dev.		0.3013	0.0234				0.0823	0.1039		0.0333	0.0873			
	t-ratio		-3.43	29.86				8.11	1.68*		11.26	-3.62			

Tabel VI.3 Concentraties. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof- en klei-uitgangspunt

			const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R ² _{adj}	N
stap 1	coëff.		2.15	0.564										53.7	1162
	st.dev.		0.0209	0.0154											
	t-ratio		102.61	36.68											
stap 2	coëff.		0.252	0.674			0.853		0.044					73.0*	630
	st.dev.		0.1425	0.0165			0.0985		0.1042						
	t-ratio		1.77*	40.85			8.66		0.42*						
stap 3	coëff.		0.007	0.674			1.01	-0.0674						70.4*	767
	st.dev.		0.1546	0.0165			0.0717	0.0509							
	t-ratio		0.05*	40.92			14.06	-1.33*							
stap 4	coëff.		-0.169	0.684			1.14	-0.180	-0.128					72.7*	594
	st.dev.		0.2127	0.0175			0.1412	0.0760	0.1221						
	t-ratio		-0.79*	39.16			8.05	-2.38	-1.05*						
stap 5 pH I	coëff.		-1.66	0.714			1.25	0.117	-0.398	0.258				84.8*	277
	st.dev.		0.3116	0.0207			0.1688	0.0914	0.1256	0.0248					
	t-ratio		-5.32	34.49			7.38	1.28*	-3.17	10.41					
stap 5 pH II	coëff.		-1.65	0.717			1.08	0.176	-0.341		0.310			85.0*	277
	st.dev.		0.3084	0.0206			0.1695	0.0918	0.1243		0.0291				
	t-ratio		-5.35	34.79			6.35	1.91*	-2.75		10.66				
stap 6 pH I	coëff.		-2.41	0.690			1.70	0.131	-0.880	0.284		-0.0377		89.5*	215
	st.dev.		0.3680	0.0194			0.1592	0.1007	0.1280	0.0284		0.0852			
	t-ratio		-6.55	35.68			10.67	1.30*	-6.87	9.99		-0.44*			
stap 6 pH II	coëff.		-1.83	0.688			1.53	0.121	-0.793		0.299	0.141		88.7*	215
	st.dev.		0.3583	0.0202			0.1681	0.1055	0.1318		0.0339	0.0821			
	t-ratio		-5.12	34.01			9.08	1.15*	-6.01		8.81	1.72*			

Tabel VI.4 Activiteiten. Totale dataset. CEC-uitgangspunt

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{k _{lei} }	pH I	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.32		0.559									53.9	1162
	st.dev.	0.0211		0.0152										
	t-ratio	109.73		36.82										
stap 2	coëff.	0.437		0.632		0.892							67.3	934
	st.dev.	0.1198		0.0145		0.0580								
	t-ratio	3.65		43.52		15.37								
stap 3 pH I	coëff.	-1.04		0.706		0.686			0.304				80.5	478
	st.dev.	0.1502		0.0163		0.0651			0.0193					
	t-ratio	-6.92		43.26		10.54			15.77					
stap 3 pH II	coëff.	-1.24		0.711		0.641				0.357			81.2	478
	st.dev.	0.1524		0.0160		0.0644				0.0214				
	t-ratio	-8.16		44.44		9.95				16.69				
stap 4 pH I	coëff.	-0.390		0.697		0.664			0.278			0.221	80.6*	370
	st.dev.	0.3623		0.0190		0.0729			0.0245			0.1120		
	t-ratio	-1.08*		36.73		9.11			11.36			1.97*		
stap 4 pH II	coëff.	-0.165		0.705		0.601				0.337		0.412	81.6*	370
	st.dev.	0.3373		0.0185		0.0719				0.0270		0.1053		
	t-ratio	-0.49*		38.19		8.36				12.47		3.91		

Tabel VI.5 Activiteiten. Totale dataset. Organische stof- en klei-uitgangspunt

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.32		0.559									53.9	1162
	st.dev.	0.0211		0.0152										
	t-ratio	109.73		36.82										
stap 2	coëff.	1.28		0.622				0.825					65.8	858
	st.dev.	0.0879		0.0156				0.0652						
	t-ratio	14.54		39.76				12.65						
stap 3	coëff.	2.36		0.554			0.204						56.7	995
	st.dev.	0.0229		0.0163			0.0451							
	t-ratio	103.11		34.10			4.53							
stap 4	coëff.	1.32		0.610			0.084	0.806					65.3*	822
	st.dev.	0.0943		0.0162			0.0481	0.0695						
	t-ratio	13.99		37.59			1.74*	11.60						
stap 5 pH I	coëff.	-0.180		0.722			0.459	0.443	0.310				81.1*	415
	st.dev.	0.1548		0.0199			0.0556	0.0777	0.0230					
	t-ratio	-1.16*		36.39			8.26	5.69	13.47					
stap 5 pH II	coëff.	-0.466		0.727			0.466	0.399		0.372			82.1	415
	st.dev.	0.1609		0.0192			0.0540	0.0762		0.0254				
	t-ratio	-2.90		37.82			8.64	5.23		14.64				
stap 6 pH I	coëff.	-0.912		0.694			0.713	0.196	0.331			-0.401	82.2*	291
	st.dev.	0.3849		0.0232			0.0848	0.1036	0.0298			0.1220		
	t-ratio	-2.37		29.89			8.40	1.90*	11.11			-3.28		
stap 6 pH II	coëff.	-0.612		0.698			0.663	0.176		0.373		-0.183	82.2*	291
	st.dev.	0.3663		0.0233			0.0826	0.1038		0.0333		0.1160		
	t-ratio	-1.67*		29.96			8.03	1.69*		11.20		-1.58*		

Tabel VI.6 Activiteiten. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof en klei-uitgangspunt

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.32		0.559									53.9	1162
	st.dev.	0.0211		0.0152										
	t-ratio	109.73		36.82										
stap 2	coëff.	0.444		0.666		0.871		0.015					73.5*	630
	st.dev.	0.1406		0.0161		0.0977		0.1033						
	t-ratio	3.16		41.35		8.92		0.14*						
stap 3	coëff.	0.216		0.662		1.00	-0.0629						70.6*	767
	st.dev.	0.1521		0.0161		0.0713	0.0506							
	t-ratio	1.42*		41.18		14.03	-1.24*							
stap 4	coëff.	0.118		0.671		1.09	-0.146	-0.119					73.1*	594
	st.dev.	0.2094		0.0170		0.1399	0.0753	0.1212						
	t-ratio	0.56*		39.56		7.81	-1.94*	-0.98*						
stap 5 pH I	coëff.	-1.63		0.718		1.28	0.152	-0.434	0.282				85.7*	277
	st.dev.	0.3017		0.0200		0.1637	0.0884	0.1219	0.0243					
	t-ratio	-5.41		35.82		7.79	1.72*	-3.56	11.61					
stap 5 pH II	coëff.	-1.55		0.712		1.10	0.209	-0.367		0.321			85.3	277
	st.dev.	0.3042		0.0202		0.1678	0.0907	0.1231		0.0289				
	t-ratio	-5.08		35.24		6.57	2.30	-2.98		11.12				
stap 6 pH I	coëff.	-1.76		0.688		1.69	0.132	-0.873	0.283			0.158	89.4*	215
	st.dev.	0.4208		0.0194		0.1596	0.1012	0.1284	0.0286			0.1122		
	t-ratio	-4.19		35.53		10.59	1.30*	-6.80	9.91			1.41*		
stap 6 pH II	coëff.	-1.01		0.684		1.52	0.119	-0.783		0.295		0.389	88.6*	215
	st.dev.	0.4054		0.0203		0.1690	0.1065	0.1326		0.0342		0.1089		
	t-ratio	-2.48		33.74		8.98	1.12*	-5.91		8.63		3.57		

Tabel VI.7 Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. CEC-uitgangspunt. pH-scenario I

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{k _{lei} }	pH I	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R ² _{adj}	N
stap 1	coëff.	2.31			0.489							55.5	616
	st.dev.	0.0286			0.0176								
	t-ratio	80.77			27.71								
stap 2	coëff.	0.246			0.517	1.00						65.7*	478
	st.dev.	0.1688			0.0174	0.0828							
	t-ratio	1.46*			29.76	12.13							
stap 3	coëff.	-1.59			0.717	0.625			0.429			83.3	478
	st.dev.	0.1435			0.0151	0.0602			0.0192				
	t-ratio	-11.05			47.59	10.38			22.37				
stap 4	coëff.	-0.658			0.712	0.593			0.412		0.359	84.0	370
	st.dev.	0.3311			0.0173	0.0662			0.0241		0.1014		
	t-ratio	-1.99			41.30	8.96			17.11		3.54		

Tabel VI.8 Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. organische stof- en klei-uitgangspunt. pH-scenario I

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.31			0.489							55.5	616
	st.dev.	0.0286			0.0176								
	t-ratio	80.77			27.71								
stap 2	coëff.	1.40			0.559			0.791				68.9	447
	st.dev.	0.1287			0.0183			0.0919					
	t-ratio	10.87			30.60			8.60					
stap 3	coëff.	2.38			0.473		0.202					60.8	456
	st.dev.	0.0357			0.0211		0.0701						
	t-ratio	66.83			22.41		2.89						
stap 4	coëff.	1.45			0.523		0.187	0.761				69.2	415
	st.dev.	0.1313			0.0202		0.0681	0.0952					
	t-ratio	11.02			25.90		2.75	8.00					
stap 5	coëff.	-0.726			0.727		0.462	0.370	0.436			83.4	415
	st.dev.	0.1506			0.0184		0.0521	0.0729	0.0232				
	t-ratio	-4.82			39.57		8.87	5.08	18.79				
stap 6	coëff.	-1.09			0.705		0.636	0.169	0.448		-0.234	83.3*	291
	st.dev.	0.3681			0.0222		0.0814	0.0989	0.0301		0.1165		
	t-ratio	-2.97			31.78		7.81	1.71*	14.86		-2.01		

Tabel VI.9 Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof en klei-uitgangspunt. pH-scenario I

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.31			0.489							55.5	616
	st.dev.	0.0286			0.0176								
	t-ratio	80.77			27.71								
stap 2	coëff.	0.063			0.544	1.22		-0.172				73.3*	309
	st.dev.	0.2522			0.0204	0.1482		0.1401					
	t-ratio	0.25*			26.68	8.21		-1.23*					
stap 3	coëff.	0.056			0.543	1.11	-0.0326					72.0*	318
	st.dev.	0.2203			0.0219	0.1028	0.0785						
	t-ratio	0.25*			24.76	10.82	-0.42*						
stap 4	coëff.	0.164			0.536	1.17	0.022	-0.147				72.4*	277
	st.dev.	0.3824			0.0229	0.2255	0.1212	0.1680					
	t-ratio	0.43*			23.36	5.17	0.18*	-0.87*					
stap 5	coëff.	-1.93			0.715	0.999	0.205	-0.337	0.423			86.0	277
	st.dev.	0.3006			0.0197	0.1607	0.0869	0.1201	0.0259				
	t-ratio	-6.41			36.36	6.21	2.35	-2.81	16.33				
stap 6	coëff.	-1.67			0.691	1.37	0.176	-0.751	0.418		0.276	89.1*	215
	st.dev.	0.4277			0.0198	0.1617	0.1028	0.1304	0.0307		0.1142		
	t-ratio	-3.90			34.81	8.48	1.72*	-5.76	13.61		2.42		

Tabel VI.10 Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. CEC-uitgangspunt. pH-scenario II

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.28			0.520							57.1	616
	st.dev.	0.0279			0.0182								
	t-ratio	81.95			28.62								
stap 2	coëff.	0.183			0.553	1.02						68.6*	478
	st.dev.	0.1616			0.0174	0.0791							
	t-ratio	1.13*			31.86	12.93							
stap 3	coëff.	-1.56			0.716	0.643			0.417			82.8	478
	st.dev.	0.1487			0.0153	0.0617			0.0211				
	t-ratio	-10.47			46.81	10.42			19.74				
stap 4	coëff.	-0.638			0.712	0.609			0.401		0.356	83.5	370
	st.dev.	0.3233			0.0175	0.0682			0.0264		0.1000		
	t-ratio	-1.97			40.80	8.93			15.17		3.56		

Tabel VI.11 Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. organische stof en klei-uitgangspunt. pH-scenario II

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pHII	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.28			0.520							57.1	616
	st.dev.	0.0279			0.0182								
	t-ratio	81.95			28.62								
stap 2	coëff.	1.37			0.598			0.789				70.8	447
	st.dev.	0.1247			0.0187			0.0891					
	t-ratio	11.00			32.02			8.85					
stap 3	coëff.	2.35			0.503		0.224					62.3	456
	st.dev.	0.0345			0.0217		0.0681						
	t-ratio	68.16			23.25		3.29						
stap 4	coëff.	1.43			0.558		0.218	0.749				70.9	415
	st.dev.	0.1276			0.0206		0.0655	0.0924					
	t-ratio	11.19			27.11		3.32	8.11					
stap 5	coëff.	-0.698			0.726		0.483	0.362	0.431			82.7	415
	st.dev.	0.1605			0.0188		0.0530	0.0749	0.0257				
	t-ratio	-4.35			38.68		9.13	4.83	16.77				
stap 6	coëff.	-0.934			0.702		0.637	0.167	0.429		-0.211	83.1*	291
	st.dev.	0.3590			0.0227		0.0807	0.1013	0.0333		0.1130		
	t-ratio	-2.60			30.97		7.90	1.65*	12.88		-1.87*		

Tabel VI.12 Correctie voor anorganische complexatie. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof en klei-uitgangspunt. pH-scenario II

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.28			0.520							57.1	616
	st.dev.	0.0279			0.0182								
	t-ratio	81.95			28.62								
stap 2	coëff.	-0.090			0.587	1.30		-0.213				77.5*	309
	st.dev.	0.2311			0.0196	0.1360		0.1287					
	t-ratio	-0.39*			29.97	9.54		-1.65*					
stap 3	coëff.	-0.169			0.589	1.20	-0.0448					75.9*	318
	st.dev.	0.2059			0.0213	0.0959	0.0723						
	t-ratio	-0.82*			27.67	12.50	-0.62*						
stap 4	coëff.	-0.278			0.586	1.43	-0.059	-0.281				76.6*	277
	st.dev.	0.3545			0.0222	0.2091	0.1121	0.1549					
	t-ratio	-0.79*			26.35	6.82	-0.52*	-1.81*					
stap 5	coëff.	-1.91			0.715	1.10	0.181	-0.378	0.391			85.9	277
	st.dev.	0.3006			0.0197	0.1640	0.0888	0.1204	0.0291				
	t-ratio	-6.36			36.21	6.73	2.04	-3.14	13.45				
stap 6	coëff.	-1.48			0.689	1.51	0.103	-0.797	0.367		0.335	89.4*	215
	st.dev.	0.3929			0.0195	0.1682	0.1026	0.1277	0.0337		0.1048		
	t-ratio	-3.76			35.27	9.29	1.00*	-6.24	10.87		3.20		

Tabel VI.13 Data met precipitatiekansen verwijderd. Totale dataset. CEC-uitgangspunt. pH-scenario I

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{k _{lei} }	pH I	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.29			0.458							56.5	600
	st.dev.	0.0285			0.0174								
	t-ratio	80.20			27.90								
stap 2	coëff.	0.358			0.509	0.936						65.5	462
	st.dev.	0.1716			0.0174	0.0844							
	t-ratio	2.09			29.32	11.09							
stap 3	coëff.	-1.63			0.729	0.572			0.456			83.4	462
	st.dev.	0.1484			0.0155	0.0607			0.0204				
	t-ratio	-10.97			46.92	9.42			22.34				
stap 4	coëff.	-0.745			0.725	0.536			0.440		0.340	84.1	354
	st.dev.	0.3462			0.0184	0.0671			0.0267		0.1019		
	t-ratio	-2.15			39.41	7.98			16.50		3.34		

Tabel VI.14 Data met precipitatiekansen verwijderd. Totale dataset. organische stof en klei-uitgangspunt. pH-scenario I

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.29			0.458							56.5	600
	st.dev.	0.0285			0.0174								
	t-ratio	80.20			27.90								
stap 2	coëff.	1.40			0.552			0.771				69.6	431
	st.dev.	0.1285			0.0181			0.0917					
	t-ratio	10.89			30.53			8.41					
stap 3	coëff.	2.35			0.464		0.240					62.2	440
	st.dev.	0.0362			0.0210		0.0705						
	t-ratio	64.97			22.13		3.40						
stap 4	coëff.	1.45			0.512		0.224	0.732				70.2	399
	st.dev.	0.1305			0.0201		0.0684	0.0946					
	t-ratio	11.14			25.48		3.28	7.74					
stap 5	coëff.	-0.784			0.740		0.440	0.343	0.453			83.8	399
	st.dev.	0.1556			0.0194		0.0518	0.0729	0.0248				
	t-ratio	-5.04			38.23		8.50	4.71	18.28				
stap 6	coëff.	-1.12			0.717		0.607	0.137	0.462		-0.231	84.0*	275
	st.dev.	0.3824			0.0241		0.0814	0.0996	0.0333		0.1172		
	t-ratio	-2.92			29.73		7.46	1.38*	13.88		-1.97		

Tabel VI.15 Data met precipitatiekansen verwijderd. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof en klei-uitgangspunt. pH-scenario I

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH I	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.29			0.485							56.5	600
	st.dev.	0.0285			0.0174								
	t-ratio	80.20			27.90								
stap 2	coëff.	0.132			0.535	1.16		-0.155				73.2*	293
	st.dev.	0.2619			0.0205	0.1535		0.1417					
	t-ratio	0.50*			26.05	7.53		-1.09*					
stap 3	coëff.	0.173			0.528	1.04	0.0079					72.0*	302
	st.dev.	0.2257			0.0222	0.1057	0.0798						
	t-ratio	0.77*			23.76	9.85	0.10*						
stap 4	coëff.	-0.399			0.521	1.01	0.094	-0.092				72.3*	261
	st.dev.	0.4064			0.0234	0.2407	0.1248	0.1733					
	t-ratio	0.98*			22.32	4.20	0.76*	-0.53*					
stap 5	coëff.	-1.83			0.730	0.866	0.216	-0.295	0.448			85.9	261
	st.dev.	0.3227			0.0213	0.1720	0.0894	0.1234	0.0284				
	t-ratio	-5.67			34.27	5.04	2.42	-2.37	15.74				
stap 6	coëff.	-1.48			0.698	1.27	0.178	-0.724	0.426		0.290	88.5*	199
	st.dev.	0.4603			0.0224	0.1767	0.1070	0.1368	0.0353		0.1188		
	t-ratio	-3.21			31.17	7.16	1.67*	-5.30	12.06		2.44		

Tabel VI.16 Data met precipitatiekans verwijderd. Totale dataset. CEC-uitgangspunt. pH-scenario II

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.28			0.516							56.9	611
	st.dev.	0.0279			0.0182								
	t-ratio	81.51			28.42								
stap 2	coëff.	0.198			0.548	1.01						68.4	473
	st.dev.	0.1611			0.0174	0.0790							
	t-ratio	1.23			31.56	12.80							
stap 3	coëff.	-1.58			0.718	0.647			0.420			82.4	473
	st.dev.	0.1513			0.0157	0.0619			0.0217				
	t-ratio	-10.43			45.84	10.45			19.34				
stap 4	coëff.	-0.653			0.713	0.613			0.401		0.355	83.1	365
	st.dev.	0.3298			0.0181	0.0685			0.0275		0.1005		
	t-ratio	-1.98			39.37	8.96			14.59		3.53		

Tabel VI.17 Data met precipitatiekansen verwijderd. Totale dataset. organische stof en klei-uitgangspunt. pH-scenario II

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.28			0.516							56.9	611
	st.dev.	0.0279			0.0182								
	t-ratio	81.51			28.42								
stap 2	coëff.	1.32			0.592			0.816				70.9	442
	st.dev.	0.1247			0.0186			0.0888					
	t-ratio	10.60			31.80			9.19					
stap 3	coëff.	2.33			0.494		0.255					62.4	451
	st.dev.	0.0347			0.0218		0.0687						
	t-ratio	67.16			22.73		3.71						
stap 4	coëff.	1.38			0.548		0.247	0.771				71.3	410
	st.dev.	0.1268			0.0206		0.0654	0.0915					
	t-ratio	10.87			26.67		3.77	8.43					
stap 5	coëff.	-0.684			0.724		0.483	0.370	0.427			82.4	410
	st.dev.	0.1629			0.0195		0.0534	0.0760	0.0267				
	t-ratio	-4.20			37.10		9.04	4.86	15.98				
stap 6	coëff.	-0.894			0.696		0.636	0.182	0.419		-0.207	82.7*	286
	st.dev.	0.3639			0.0239		0.0815	0.1031	0.0349		0.1139		
	t-ratio	-2.46			29.18		7.80	1.77*	12.01		-1.82*		

Tabel VI.18 Data met precipitatiekansen verwijderd. Totale dataset. CEC gecombineerd met organische stof en klei-uitgangspunt. pH-scenario II

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	log{OC}	log{klei}	pH II	log[Ca ²⁺]	log(Ca ²⁺)	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.28			0.516							56.9	611
	st.dev.	0.0279			0.0182								
	t-ratio	81.51			28.42								
stap 2	coëff.	-0.117			0.581	1.28		-0.176				77.3*	304
	st.dev.	0.2303			0.0197	0.1361		0.1294					
	t-ratio	-0.51*			29.56	9.41		-1.36*					
stap 3	coëff.	-0.158			0.581	1.19	-0.0240					75.9*	313
	st.dev.	0.2054			0.0215	0.0959	0.0731						
	t-ratio	-0.77*			26.99	12.38	-0.33*						
stap 4	coëff.	-0.259			0.578	1.38	-0.038	-0.235				76.4*	272
	st.dev.	0.3609			0.0227	0.2157	0.1156	0.1585					
	t-ratio	-0.72*			25.54	6.42	-0.33*	-1.48*					
stap 5	coëff.	-2.02			0.719	1.16	0.148	-0.413	0.394			85.6*	272
	st.dev.	0.3125			0.0207	0.1694	0.0915	0.1246	0.0301				
	t-ratio	-6.45			34.71	6.87	1.62*	-3.31	13.07				
stap 6	coëff.	-1.54			0.692	1.58	0.058	-0.828	0.364		0.349	89.1*	210
	st.dev.	0.4012			0.0207	0.1674	0.1052	0.1319	0.0352		0.1051		
	t-ratio	-3.85			33.44	9.44	0.55*	-6.28	10.35		3.32		

Tabel VI.19 Beste model dataset. Concentraties

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	pH I	pH II	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.07	0.536						61.0	478
	st.dev.	0.0298	0.0196							
	t-ratio	69.36	27.32							
stap 2	coëff.	0.112	0.582			0.964			70.8*	478
	st.dev.	0.1562	0.0173			0.0759				
	t-ratio	0.71*	33.55			12.70				
stap 3 pH I	coëff.	-1.07	0.697			0.675	0.282		79.8	478
	st.dev.	0.1531	0.0165			0.0662	0.0194			
	t-ratio	-6.97	42.36			10.19	14.57			
stap 3 pH II	coëff.	-1.30	0.706			0.624		0.342	81.0	478
	st.dev.	0.1540	0.0160			0.0648		0.0214		
	t-ratio	-8.46	44.09			9.62		15.99		

Tabel VI.20 Beste model dataset. Activiteiten

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	pH I	pH II	R ² _{adj}	N
stap 1	coëff.	2.21		0.529					60.0	478
	st.dev.	0.0309		0.0198						
	t-ratio	71.52		26.76						
stap 2	coëff.	0.217		0.578		0.987			70.3*	478
	st.dev.	0.1571		0.0175		0.0768				
	t-ratio	1.38*		33.11		12.86				
stap 3 pH I	coëff.	-1.04		0.706		0.686	0.304		80.5	478
	st.dev.	0.1502		0.0163		0.0651	0.0193			
	t-ratio	-6.92		43.26		10.54	15.77			
stap 3 pH II	coëff.	-1.24		0.711		0.641		0.357	81.2	478
	st.dev.	0.1524		0.0160		0.0644		0.0214		
	t-ratio	-8.16		44.44		9.95		16.69		

Tabel VI.21 Beste model dataset. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario I

			const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	pH I	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.		2.26			0.468			55.1	478
	st.dev.		0.0333			0.0193				
	t-ratio		67.87			24.23				
stap 2	coëff.		0.246			0.517	1.00		65.7*	478
	st.dev.		0.1688			0.0174	0.0828			
	t-ratio		1.46*			29.76	12.13			
stap 3	coëff.		-1.59			0.717	0.625	0.429	83.3	478
	st.dev.		0.1435			0.0151	0.0602	0.0192		
	t-ratio		-11.05			47.59	10.38	22.37		

Tabel VI.22 Beste model dataset. Correctie voor anorganische complexatie. pH-scenario II

			const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	pH II	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.		2.24			0.500			57.7	478
	st.dev.		0.0321			0.0196				
	t-ratio		69.86			25.53				
stap 2	coëff.		0.183			0.553	1.02		68.6*	478
	st.dev.		0.1616			0.0174	0.0791			
	t-ratio		1.13*			31.86	12.93			
stap 3	coëff.		-1.56			0.716	0.643	0.417	82.2	478
	st.dev.		0.1487			0.0153	0.0617	0.0211		
	t-ratio		-10.47			46.81	10.42	19.74		

Tabel VI.23 Beste model dataset. Correctie voor anorganische complexatie. Precipitatie-data verwijderd. pH-scenario I

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	pH I	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.23			0.462			56.3	462
	st.dev.	0.0332			0.0190				
	t-ratio	67.25			24.40				
stap 2	coëff.	0.358			0.509	0.936		65.5	462
	st.dev.	0.1716			0.0174	0.0844			
	t-ratio	2.09			29.32	11.09			
stap 3	coëff.	-1.63			0.729	0.572	0.456	83.4	462
	st.dev.	0.1484			0.0155	0.0607	0.0204		
	t-ratio	-10.97			46.29	9.42	22.34		

Tabel VI.24 Beste model dataset. Correctie voor anorganische complexatie. Precipitatie-data verwijderd. pH-scenario II

		const.	log[Zn]	log(Zn)	log(Zn ²⁺)	log{CEC}	pH II	R _{adj} ²	N
stap 1	coëff.	2.23			0.495			57.5	473
	st.dev.	0.0321			0.0196				
	t-ratio	69.37			25.30				
stap 2	coëff.	0.198			0.548	1.01		68.4	473
	st.dev.	0.1611			0.0174	0.0790			
	t-ratio	1.23*			31.56	12.80			
stap 3	coëff.	-1.58			0.718	0.647	0.420	82.4	473
	st.dev.	0.1513			0.0157	0.0619	0.0217		
	t-ratio	-10.43			45.84	10.45	19.34		