

**TNO-rapport
2006-U-R0174/A**

Beschouwing van het milieurendement van opslag
van dekgrond in depots ten aanzien van de
grondwaterbelasting.

november 2006

dr. J. Griffioen, ir. R. Heerdink, drs. M.J.M. Kuijper, ir. F. Roelofsen, drs. J.C.
Rozemeijer & drs. B. van der Grift

**Netherlands Geological
Survey**

Princetonlaan 6
Postbus 80015
3508 TA Utrecht

www.tno.nl

T 030 256 42 56

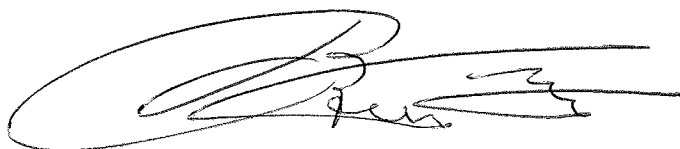
F 030 256 44 75

info@nitg.tno.nl

2006-U-R0174/A

**Beschouwing van het milieurendement van opslag
van dekgrond in depots ten aanzien van de
grondwaterbelasting.**

Datum	november 2006
Auteur(s)	dr. J. Griffioen, ir. R. Heerdink, drs. M.J.M. Kuijper, ir. F.J. Roelofsen, drs. J.C. Rozemeijer, drs. B. van der Grift
Opdrachtgever	Rijkswaterstaat
Projectnummer	034.69132
Opdrachtgever	Rijkswaterstaat ir. F.N. Scheffer
Rapportnummer	2006-U-R0174/A
Aantal pagina's	107 (incl. bijlagen)
Goedgekeurd	Dr. ir. H.H.M. Rijnaarts



Alle rechten voorbehouden. Niets uit dit rapport mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

Managementsamenvatting

Rijkswaterstaat heeft TNO gevraagd de risico's die samenhangen met uitspoeling van sporenelementen en PAK's uit dekgronddepots naar het grondwater op een algemene grondslag te herleiden. Hiertoe is de uitspoeling van Zn, Cu, Cd, Ar en Cr en 3 PAK's voor een algemene referentiesituatie van een dekgronddepot, vergeleken met de autonome ontwikkeling waarbij de uiterwaardengronden blijven liggen. Er is hierbij gewerkt met de typische situatie voor een depot langs de Rijn en die langs de Maas in Limburg. In de vergelijking is bij de situatie met depot geen rekening gehouden met eventuele uitspoeling uit de uiterwaarden uit nieuw verontreinigd slib dat sedimenteert. Voor de sporenelementen is een geavanceerd transportmodel gebruikt waarmee een verband gelegd wordt tussen het gedrag van de sporenelementen en de hoofdsamenstelling van de grond. Allerhande scenario's zijn doorgerekend onder andere omdat de optredende geochemische processen niet volledig op voorhand ingeschat kunnen worden.

Vergelijking tussen de zeer weinige veldwaarnemingen in (bagger)depots en de modelresultaten is alleen mogelijk voor de beginsituatie. De vergelijking geeft aan dat de modelberekeningen waarschijnlijk meestal te hoge concentraties geven voor zowel de autonome situatie als de situatie met depot. Dit bemoeilijkt een vergelijking op absolute getallen. Calibratie van bindingsconstanten van sporenelementen aan individuele grondbestanddelen, i.h.b. bulk organisch materiaal en oxiden, is nodig om een meer geavanceerde modelbenadering zoals hier gemaakt goed mogelijk te maken. Daarnaast geldt de constatering dat de gangbare modelbenaderingen door adviesbureaus weinig zeggingskracht hebben, gelet op de dynamiek in biogeochemische processen in een depot.

De relatieve vergelijking tussen de autonome situatie en de situatie met dekgronddepots, geeft aan dat de situatie van opslag in depot ten opzichte van de autonome situatie:

- voor Cd en Cu meestal gunstiger is;
- voor Zn voor Rijn meestal wat ongunstiger en voor de Maas meestal wat gunstiger is;
- voor As vrijwel altijd ongunstiger is door reducerend oplossen van Fe-oxides en geassocieerd reductie van arsenaat naar arseniet;
- voor Cr moeilijk bepaald kan worden: chroom in grond is waarschijnlijk minder mobiliseerbaar dan algemeen verondersteld, mobilisatie en reductie van chromaat zijn te verwachten onder de condities die in depot heersen en secundaire neerslag van gereduceerd Cr in depot is zeer wel mogelijk;
- voor (mobiele) PAK-verbindingen enigszins ongunstiger doordat de meest verontreinigde grond direct tegen het grondwater aan komt te liggen. Het verschil is echter met een factor 2 gering ten opzichte van de onzekerheid in de verontreinigingssituatie alsook in de partitie en de berekende concentraties liggen tussen de respectievelijke interventiewaarden en streefwaarden.

De onzekerheid in de intensiteit van de biogeochemische processen in depot en de consequenties hiervan op de uitloging, geven aanleiding tot 2 belangrijke, generieke aanbevelingen:

- monitoring van de poriewaterconcentraties in depot en geassocieerde uitspoeling is noodzakelijk;
- onderzoek naar de chemische toestand (speciatie) van de verontreinigende sporenelementen alsook naar de ijzer- en mogelijk zwavelchemie is nuttig om de heersende onzekerheden in de uitloging uit depots te verkleinen.

Inhoudsopgave

1	Inleiding.....	7
2	Uitspoeling in de autonome situatie.....	9
2.1	Inleiding.....	9
2.2	Gegevens over verontreinigingstoestand van dekgronden.....	9
2.3	Bodemopbouw in uiterwaarden van Rijntakken en Grensmaas	11
2.4	Modelbenadering – HYDRUS 1D.....	13
2.5	Resultaten van HYDRUS berekeningen.....	17
3	Uitspoeling bij berging in depot: modelopzet.....	24
3.1	Inleiding.....	24
3.2	Aanpak en aannames	24
3.3	Chemische modeluitgangspunten voor uitspoeling sporenelementen	24
3.4	Geochemische scenario's voor uitspoeling van sporenelementen	24
3.5	Transportberekeningen voor PAK-verbindingen.....	24
4	Uitspoeling bij berging in depot: sporenelementen	24
4.1	Inleiding.....	24
4.2	De twee biogeochemische basisscenario's	24
4.3	Andere scenario's	24
4.4	Evaluatie: Het optreden van immobilisatie van de vijf sporenelementen.....	24
4.5	Beschouwing omtrent modelaannames en veldwaarnemingen.....	24
4.6	Stoffluxen en vrachten uit het depot	24
4.7	Engineering scenario's	24
5	Uitspoeling bij berging in depot: PAK-verbindingen.....	24
5.1	Desorptie en uitspoeling	24
5.2	Effect van afbraak.....	24
6	Het effect van depotvorm en -situering op waterfluxen	24
6.1	Inleiding.....	24
6.2	Modelopbouw	24
6.3	Modelexercities Rijn-situatie	24
6.4	Beschouwing Maas-situatie in Limburg	24
7	Conclusies en aanbevelingen.....	24
8	Literatuur	24
	Bijlage(n)	
	A Bijlage 1.	

1 Inleiding

Bij het realiseren van het gewenste beschermingsniveau van de Maas en andere rivieren komen grote hoeveelheden dekgrond vrij die niet vermarktbaar zijn¹. Deze gronden zullen worden opgeslagen in depots binnen het betreffende projectgebied, samen met stoorground en restspecie². Deze depots zullen verder aangeduid worden als dekgrond-depots. De dekgrond is vaak diffuus verontreinigd met sporenelementen en PAK's.

Rijkswaterstaat hanteert als uitgangspunt dat de milieu-effecten (milieurendement) van ingrepen per (deel-)stroomgebied worden beschouwd. Daarom wordt een vergelijking gemaakt van de autonome belasting van het grond- en oppervlaktewater door uitspoeling uit de waterbodem en weerdgronden (huidige situatie) met de verwachte uitspoeling uit het depot (bij berging). De rijksoverheid wenst ook middels de komende Regeling Bodemkwaliteit (concept verschenen in sept. 2006) tot een meer generieke benadering te komen voor de risico's van omgaan met bagger en grond. Deze behoefte komt voort uit zowel een efficiency-verbetering van de procedures in de besluitvorming rondom ontwerp, risico's, etc. als ook kostenbesparing in het doorlopen van de procedures. Rijkswaterstaat heeft TNO gevraagd de risico's die samenhangen met uitspoeling van sporenelementen en PAK's op een algemene grondslag te herleiden³.

De berekeningen zijn opgesteld voor de volgende stoffen: Zn, Cu, Cd, As, Cr en drie PAK's (naftaleen, fluorantheen en benzo(k)fluorantheen). Hiervoor zijn twee situaties beschouwd:

1. uitspoeling uit de bodem van uiterwaardgebieden naar het grondwater onder de huidige situatie. 1-Dimensionale transportberekeningen zijn uitgevoerd met het programma Hydrus-1D;
2. uitspoeling van verontreiniging uit grond opgeslagen in depots, naar het omringende grondwater toe. 1-Dimensionale transportberekeningen met het programma PHREEQC zijn gemaakt die geïntegreerd zijn over de lengte van de stroombaan, om verschil in lengte van stroombanen in het depot te verdisconteren. Voor PAK's is een 1-dimensionale analytische benadering gekozen.

Vergelijking van de uitkomsten van beide berekeningen leidt tot een beeld van de te verwachten milieu-effecten ten aanzien van de belasting van het grondwater: het milieurendement als verschil tussen de autonome situatie en de situatie bij opslag in depot. In de vergelijking is bij de situatie met depot geen rekening gehouden met eventuele uitspoeling uit de uiterwaarden uit nieuw verontreinigd slib dat sedimenteert in het afgegraven gebied. Het gesuspendeerd sediment in de Maas kent nu een samenstelling die gemiddeld gelijk is aan Klasse 2 (mond. med. J. Joziasse). Sedimentatie van slib en uitloging van verontreinigende stoffen op de termijn van tientallen tot honderden jaren is dus waarschijnlijk aan de orde, maar hier is geen bruikbare informatie over beschikbaar.

¹ Niet-vermarktbaar dekgrond is grond uit de bovenste meters bodem van winter- en zomerbed die niet kan worden afgezet als industriezand, grind of keramische klei en ook niet dusdanig sterk is verontreinigd dat sprake is van ernstig verontreinigde grond. Hydrogeologisch gaat het vaak om de deklaag op het 1^e watervoerende pakket.

² Stoorground komt uit kleiige lagen in zand en grindlagen, die geologisch niet recent zijn en daarom volgens verwachting als schone grond kunnen worden geclassificeerd. Restspecie is restproduct na verwerking (zeven) van zandig grind.

³ Het project is gefinancierd door Rijkswaterstaat - Landelijke taak, Expertise Centrum Bouwgrondstoffen

De uitwerking is gemaakt voor de typische situatie langs de Rijn en die langs de Maas. In een aantal opzichten doen zich namelijk enkele essentiële verschillen voor: 1. De Rijn is (vrijwel) altijd infiltrerend in Nederland en de Maas stroomopwaarts van Grave is op jaarbasis drainerend, en 2. uiterwaarden langs de Maas zijn overwegend kalkloos en die langs de Rijn zijn kalkhoudend. Het laatste heeft effect op de bodem-pH en de mobiliteit van sporenelementen.

Bij het evalueren van de modeluitkomsten mag in algemene zin bedacht worden dat diverse aannames noodzakelijk zijn bij het opstellen van het geochemisch reactiemodel. De modelonzekerheid in concentratie bedraagt voor de sporenelementen zeker een factor 2-3 en gaat gauw naar een factor 10 (Unsworth et al., 2006; Schröder, 2005). Ook voor de PAK's is sprake van verschillen in partiticoëfficiënt tussen water en de vaste fase bij verschillend natuurlijk organisch materiaal als sorbent. Daarnaast geldt dat het in kaart brengen van de verontreinigingssituatie ook met de nodige onzekerheid gepaard gaat; de nauwkeurigheid van 'de verontreinigingssituatie' ligt hoogst waarschijnlijk niet binnen een factor 2-3. Variaties binnen een factor 2-3 tussen de verschillende modelexercities kunnen daarom niet aangemerkt worden als wezenlijk anders en variaties groter dan een factor 5-10 verdienen aandacht. Deze invalshoek zal gehanteerd worden bij het onderling vergelijken van de diverse situaties (autonoom versus depot en verschillende geohydrologische en geochemische situaties voor depot).

Hoofdstuk 2 adresseert de uitspoeling in de autonome situatie. Hoofdstuk 3 is gewijd aan de modelopzet voor de situatie bij opslag in depot. Zowel de geohydrologische als de geochemische uitgangspunten worden hier uitgewerkt. Hoofdstuk 4 presenteert de resultaten voor de vijf sporenelementen, incl. discussie van de resultaten, de consequenties van de modelaannames en vergelijking met de beperkte veldwaarnemingen. Hoofdstuk 5 presenteert de modeluitkomsten voor de drie PAK-verbindingen. Hoofdstuk 6 gaat in op het geohydrologisch effect van depotvorm en -situering op de waterfluxen door een depot. Tenslotte geeft hoofdstuk 7 de generieke en specifieke conclusies en enkele aanbevelingen.

2 Uitspoeling in de autonome situatie

2.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt besproken hoe de vracht van sporenelementen en PAK's vanuit de dekgronden naar het grondwater in de autonome situatie wordt bepaald. Met 'de autonome situatie' wordt bedoeld de dekgronden diffuus zijn verontreinigd met sporenelementen en PAK's. De uitspoeling van deze verontreinigingen naar het grondwater zal met een computermodel worden gesimuleerd. Er wordt hierbij gebruik gemaakt van het programma Hydrus-1D (Simunek et al., 1998). Dit is een model waarmee het transport van water en stoffen door verzadigde en onverzadigde media kan worden berekend. Met Hydrus-1D zijn berekeningen uitgevoerd van de uitspoeling van de sporenelementen arseen, cadmium, chroom, koper, zink en de PAK's naftaleen, benzo(k)fluorantheen en fluorantheen. Uit de grote verscheidenheid aan PAK's zijn deze drie gekozen omdat we hiermee, respectievelijk, een lichte, een middelzware en een zware PAK modelleren die in relatief hoge gehalten voorkomen in dekgronden.

In dit hoofdstuk wordt als eerste informatie op een rij gezet uit onderzoeken naar de verontreinigingstoestand van de dekgronden met de bovengenoemde sporenelementen en PAK's. Hierna wordt ingegaan op de voor de uitspoeling van sporenelementen en PAK's belangrijke bodemeigenschappen van de uiterwaardgronden. Vervolgens wordt de modelopzet besproken. Als laatste worden de modelresultaten gepresenteerd.

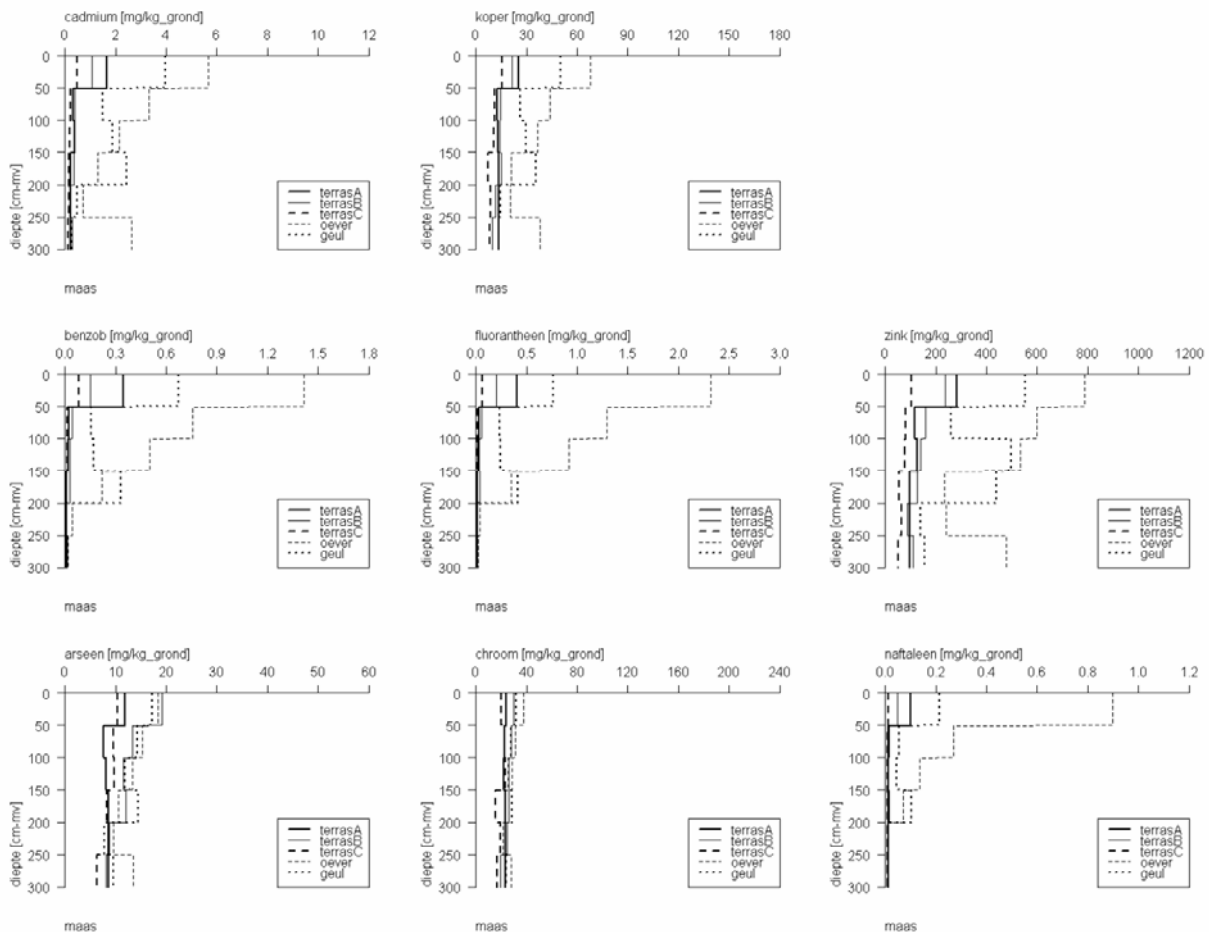
2.2 Gegevens over verontreinigingstoestand van dekgronden

Er zijn twee studies beschikbaar waarin de verontreinigingstoestand van dekgronden van de Maas (Hoogvliet & Rang, 2000) en de Rijn, Waal en IJssel (Hin et al, 2001) wordt beschreven. Bij de rapportage over de verontreinigingstoestand van de dekgronden van de Maas, is de Maas ingedeeld in drie trajecten aangezien deze trajecten op verschillende factoren erg verschillen. Om toch een generieke uitspraak te kunnen doen over het milieurendement van de opslag van dekgrond in depots is een traject van de Grensmaas genomen (Hoogvliet & Rang, 2000). Dit traject is gekozen omdat: 1) hier de meeste depots liggen, 2) dit het meest vervuilde traject is en deze studie dus kan dienen als een berekening van de uitspoeling in een 'worst case' scenario. Men kan er vanuit gaan dat uitspoeling in andere delen van de Maas waarschijnlijk niet de in deze studie berekende waarden zullen overtreffen.

2.2.1 Verontreinigingstoestand 'Generiek Maas'

Het traject van de Grensmaas is een heterogeen gebied ten aanzien van o.a. bodemtypes en vervuilingstoestand. Hoogvliet en Rang (2000) hebben een indeling gemaakt van het Grensmaasgebied aan de hand van statistische technieken toegepast op gegevens van de vervuilingstoestand, de verschillen in dynamiek van erosie- en sedimentatieprocessen en de morfologie. Deze studie stelt een indeling voor in vijf zones: terraszone A, terraszone B, terraszone C, geul en oeverzone. Figuur 2.1 geeft de diepteprofielen voor de gehalten arseen, cadmium, chroom, koper en zink en drie PAK-verbindingen. De oeverzone is de meest verontreinigde zone en terras C het minst. Door Hoogvliet en Rang (2000) is geen uitsplitsing gemaakt naar lichte, middelzware en zware PAK's en er zijn slechts twee diepteklassen onderscheiden, nl. bovengrond (0 – 0,5 m-mv) en

ondergrond (> 0.5 m-mv). De voorgestelde zonering is voor deze studie gebruikt. Met behulp van een dataset van de Maaswerken is ook data verkregen over de verdeling van PAK-10 over lichte, middelzware en zware PAK's en is de bovenste drie meter van de grond ingedeeld in zes diepteklassen.



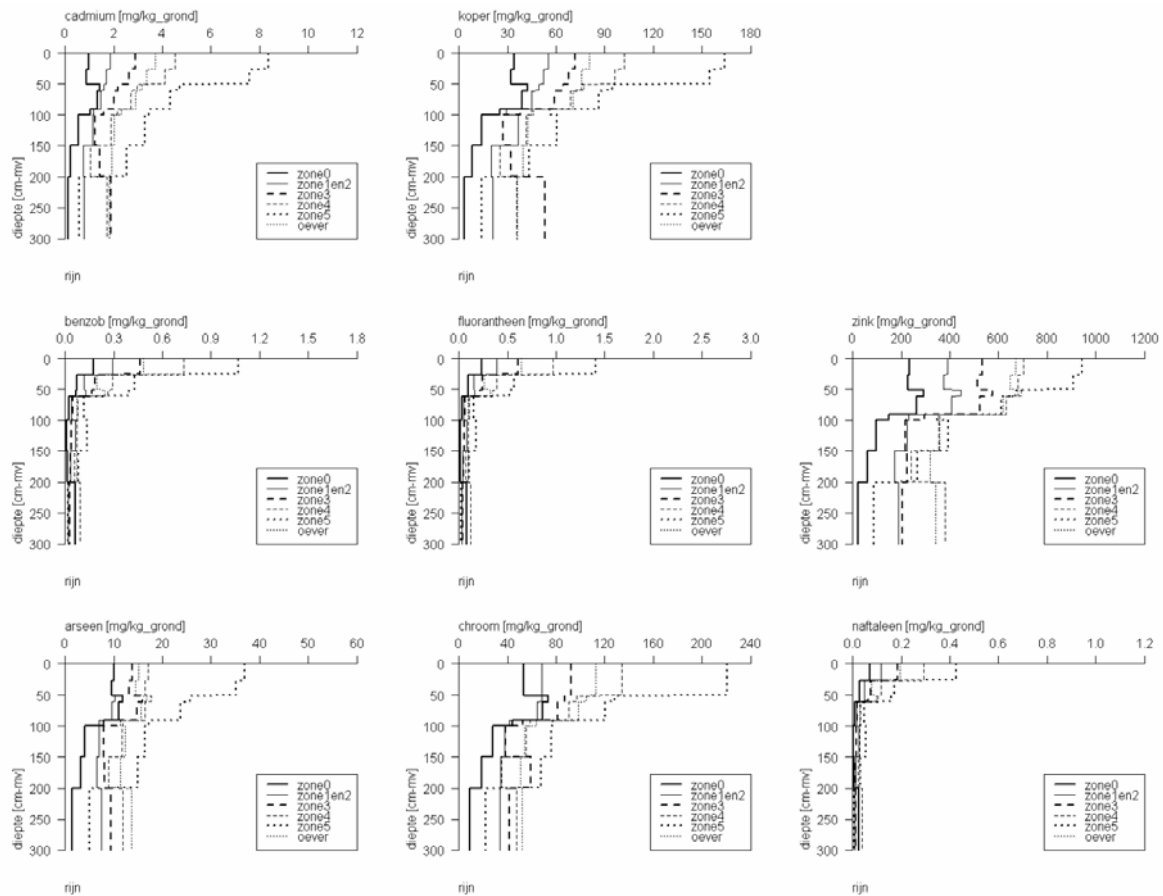
Figuur 2.1. Diepteprofielen van de gehalten van de sporenelementen en PAK-verbindingen, die in deze studie beschouwd zijn voor de situatie langs de Maas.

2.2.2 Verontreinigingstoestand 'Rijntakken'

De verontreinigingstoestand van de dekgronden van de Rijntakken is onderzocht door Hin et al. (2001). Met behulp van Principal Component Analysis (PCA) is onderzocht welke terreindelen onderscheidend zijn qua mate en heterogeniteit van diffuse verontreiniging. De gemiddelde kwaliteit en de heterogeniteit van de zones zijn bepaald met geostatistiek. Bij de statistische analyse is gebruik gemaakt van een cocktail-parameter (combinatie van sporenelementen en PAK's). Op basis van deze statistische analyse zijn de uiterwaarden van de Rijntakken ingedeeld in zeven zones: zone 0 tot en met 5 en de Oeverzone. Zone 5 is de meest verontreinigde zone en zone 0 het minst.

Voor de naar een standaardbodem (10% organisch stof en 25% lutum) omgerekende gehalten arseen, cadmium, chroom, koper, en PAK10 zijn gemiddelden berekend door Hin et al. (2001). Dit is bij alle zones van de Rijntakken voor vijf diepteniveaus gedaan.

Deze gemiddelde gehalten zijn in deze studie teruggerekend naar gehalten die niet gecorrigeerd zijn voor organisch stof en lutumgehalte. In Figuur 2.2 zijn de diepteprofielen voor de gehalten arseen, cadmium, chroom, koper en zink en drie PAK-verbindingen gegeven.



Figuur 2.2. Diepteprofielen van de gehalten van de sporenelementen en PAK-verbindingen, die in deze studie beschouwd zijn voor de situatie langs de Rijntakken.

In de berekeningen van de belasting van het grondwater met sporenelementen en PAK's uit de uiterwaarden wordt aangenomen dat er van bovenaf geen extra vervuiling meer bijkomt. Het sediment dat in komende jaren zal worden afgezet zal schoner zijn dan het huidige sediment en regenwater bevat nauwelijks sporenelementen en PAK's.

2.3 Bodemopbouw in uiterwaarden van Rijntakken en Grensmaas

Voor de uitspoeling van sporenelementen en PAK's zijn de fysische en chemische eigenschappen van de bodem erg belangrijk. De meest voorkomende bodemtypen in de uiterwaarden van Rijn, Waal en IJssel zijn afgebeeld in Tabel 2.1. De bodemeenheid RD90A (kalkhoudende ooivaaggronden, zware zavel en lichte klei) komt het meeste voor. Overigens zijn de verschillen in bodemeigenschappen tussen de in Tabel 2.1 genoemde bodemtypen erg klein (De Vries, 1992). Voor de berekeningen met Hydrus-1D wordt uitgegaan van een kalkhoudende ooivaaggrond (RD90A).

Tabel 2.1. Meestvoorkomende bodemtypen in de uiterwaarden van de Rijn, Waal en IJssel.

Bodemeenheid	Omschrijving	Oppervlakte %
RD90A	Kalkhoudende ooivaaggronden, zware zavel en lichte klei	28
RN52A	Kalkhoudende poldervaaggronden, zavel	20
RN95A	Kalkhoudende poldervaaggronden, zware zavel en lichte klei	18
RD10A	Kalkhoudende ooivaaggronden, lichte zavel	12

In de uiterwaarden van de Grensmaas komen vooral kalkloze polder- en ooivaaggronden voor (bodemeenheden RD10C, RD90C en RN95C; Tabel 2.2). De pH's in deze kalkloze bodems liggen rond de 5 en soms zelfs rond de 4,5. In de kalkhoudende ooivaaggronden en poldervaaggronden ligt de pH rond de 7. Dit verschil is erg belangrijk voor de uitspoeling van sporenelementen, want uitspoeling van sporenelementen is sterk pH-afhankelijk. In de berekeningen met Hydrus-1D wordt uitgegaan van een kalkloze ooivaaggrond (RD90C).

Tabel 2.2. De meest voorkomende bodemtypes in de uiterwaarden van de Maas in Limburg.

Bodemeenheid	Omschrijving	Oppervlakte %
Rd##C	kalkloze ooivaaggronden	37
Rn##C	kalkloze poldervaaggronden	16
EZ	dikke eerdgronden (kalkloos)	13
Rd##A	kalkhoudende ooivaaggronden	13

heeft betrekking op subtypeaanduiding

De voor de uitspoeling van sporenelementen en PAK's belangrijke bodemeigenschappen van de kalkhoudende en kalkloze ooivaaggrond (RD90A en RD90C) zijn weergegeven in Tabel 2.3.

Tabel 2.3. Bodemeigenschappen van de twee bodemtypen die als referentie hebben gediend in de studie (De Vries, 1999).

Diepte_b (cm)	Diepte_o (cm)	Humus (%)	Lutum (%)	pH-KCl	CaCO3 (%)	Fe_dith (%)
RD90A						
0	25	5.0	23	6.9	1.5	1.6
25	60	2.0	23	7.4	3.0	1.7
60	90	0.6	20	7.4	5.0	1.7
90	120	0.6	4	7.4	4.0	1.4
RD90C						
0	25	5.0	22	5.4	0.2	1.3
25	60	1.5	22	5.0	0.2	1.5
60	80	0.6	26	5.3	0.1	1.5
80	120	0.6	4	5.8	0.1	1.0

2.4 Modelbenadering – HYDRUS 1D

Het transport van de sporenelementen en PAK's is berekend met het programma Hydrus-1D (Simunek et al., 1998). Voor elke verontreinigingszone van de Grensmaas en de Rijntakken is een Hydrus-model opgebouwd. Zone 1 en 2 uit de Rijntakken zijn hierbij samengenomen, omdat de verontreinigingstoestand in deze zones vergelijkbaar is. De modellering wordt uitgevoerd voor een periode van 100 jaar. Voor de modellering van het transport van sporenelementen en PAK's met Hydrus zijn de volgende invoerparameters belangrijk:

- Hydrologische parameters die de stroming van water door de ondergrond beschrijven: Van Genuchten parameters (θ_r , θ_s , α , n , l en K_s , respectievelijk residuele vochtigheid, porositeit, eerste, tweede en derde parameter in bodemvochtretentiefunctie, en verzadigde doorlatendheid) en de gemiddelde grondwaterstand;
- Fysich-chemische parameters die het stoftransport door de ondergrond beschrijven:
 1. de Freundlich adsorptieparameters, K_f en n , voor niet-lineaire sorptie van sporenelementen;
 2. de distributiecoëfficiënt, K_d , voor de lineaire sorptie van PAK's;
 3. de eerste-orde afbraakconstante voor de afbraak van PAK's;
 4. de dichtheid.

2.4.1 Bepaling van hydrologische parameters

De Van Genuchten parameters moeten in Hydrus ingevoerd worden om de waterstroming door de bodemkolom te berekenen. Voor het bepalen van de Van Genuchten parameters is gebruik gemaakt van het programma 'Staringreeks' (versie 1.2; Wösten et al., 2001). Dit programma bevat een aantal pedotransferfuncties die de parameters berekenen aan de hand van het organisch stofgehalte, de lutumfractie, de leemfractie en de mediaan van de zandfractie. Deze invoerparameters zijn voor alle bodemeenheden bekend tot een diepte van 120 centimeter en zijn opgenomen in de

karacterisering van de Nederlandse gronden naar fysisch-chemische kenmerken (De Vries, 1999). Voor de ondergrond dieper dan 120 cm beneden maaiveld zijn de Van Genuchten parameters van de onderste (C-)horizont gebruikt. Deze horizont komt qua samenstelling het meest overeen met het uitgangsmateriaal dat eronder ligt.

De gemiddelde grondwaterstand is voor de Rijntakken bepaald aan de hand van de grondwatertrappenkaart. In ca. 70 % van het oppervlak van de uiterwaarden van de Rijntakken is de grondwatertrap VII. Bij grondwatertrap VII hoort een GHG (gemiddelde hoogste grondwaterstand) van meer dan 80 cm beneden maaiveld en een GLG (gemiddelde laagste grondwaterstand) van meer dan 160 cm beneden maaiveld. Op basis hiervan is een gemiddelde grondwaterstand van 140 cm beneden maaiveld aangenomen voor de uiterwaarden (Kuipers, 2005).

In deze studie is voor de Maas dezelfde gemiddelde grondwaterstand verondersteld. In geval van de Grensmaas is de werkelijke gemiddelde grondwaterstand veelal enkele meters beneden maaiveld. Hierbij zit de grondwaterstand ook vaak al in het grind en niet in de deklaag. De consequentie van een diepere grondwaterstand in het grind is niet zo heel erg groot voor de berekeningen: het transport van sporenmatalen of PAK's in het grind zal sterk conservatief zijn door de geringe reactiviteit van grind en bij een doorbraakcurve treedt daarom alleen maar een verschuiving in de tijd op van enkele jaren.

2.4.2 *Bepaling van chemische parameters*

Sorptieparameters

De hoeveelheid sorptie van sporenelementen is voornamelijk afhankelijk van het gehalte aan organisch materiaal, het kleigehalte, de pH, de concentratie van het metaal in de bodemvochttoplossing en eventueel de concentratie opgelost organisch materiaal (DOC) en de concentratie van andere sporenelementen. De retardatie van de sporenelementen en de PAK's is gemodelleerd met zogenaamde single-solute isothermen. Een single-solute isotherm is een functie die de geadsorbeerde hoeveelheid beschrijft als functie van de concentratie in oplossing van de stof in kwestie. Bij het gebruik van single-solute isothermen wordt verondersteld, dat andere variabelen, zoals pH en de concentratie van andere sporenelementen, niet veranderen in de tijd.

In de berekeningen met HYDRUS is verdeling tussen geadsorbeerde en mobiele metaalionen beschreven door een niet-lineaire Freundlich adsorptie-isotherm:

$$s = K_f * c^n$$

waarin:

s = geadsorbeerde hoeveelheid aan de grond (mg/kg)

K_f = Freundlich adsorptie coëfficiënt (l/kg)

c = concentratie in bodemvocht (mg/l)

n = parameter voor niet-lineaire sorptie (als $n = 1,0$ is de sorptie lineair)

De empirische partitierelatie is in feite een statistisch model waarbij de Freundlich sorptieparameters afhankelijk zijn gesteld van 1. de gehalten oxides, klei, organisch materiaal van de grond, 2. de pH en 3. DOC (opgelost organisch koolstof) concentratie in het grondwater.

Deze relaties zijn verkregen door meervoudige regressie-analyse op verschillende datasets met grondsamenstellingen en poriewaterconcentraties. (Römkens et al., 2002,

Elsinga, 1999, Otte et al., 2003; Schroder, 2005). De relaties van Römken zijn bijvoorbeeld opgesteld aan de hand van schudproeven met monsters uit een 60-tal verschillende Nederlandse bodemtypes. Binnen de gebruikte dataset is een grote range aanwezig in organisch stofgehalte (1-60%), pH (3-8), kleigehalte (1-60%) en metaalgehalte. De experimenten zijn uitgevoerd bij verschillende pH-niveaus, waardoor in totaal een dataset met 1450 bodem-bodemvocht combinaties zijn verkregen. Tevens zijn partitierelaties afgeleid waarbij DOC wel en niet is meegenomen. De verhoging van de correlatiecoëfficiënt tussen gemeten en berekende concentratie door het extra meenemen van DOC in de meervoudige regressieanalyse was met 0,01 - 0,03 op 0,6 - 0,9 betrekkelijk gering. De algemene partitierelatie waarbij DOC wordt meegenomen is als volgt:

$$\log [C_s/C_{aq}^n] = a + b \log [\text{lutum}] + c \log [\text{SOM}] + d \text{pH} + e \text{DOC}$$

waarin:

C_s = metaalgehalte in de bodem bepaald met een 0,43 N HNO₃ extractie (in mol/kg)

C_{aq} = metaalconcentratie in het poriewater (mol/m³)

n = exponentiële Freundlich component

lutum = kleigehalte (%)

SOM = gehalte organische stof (%)

pH = bodem-pH met 0,01 M CaCl₂

DOC = concentratie opgelost organisch koolstof (mg C/l)

Tabel 2.4. Coëfficiënten voor partitierelaties voor enkele sporenelementen in Nederlandse bodems (Römken et al., 2002).

Metaal	n	a	b	c	d	e
Cd	0.54	-4.84	0.28	0.70	0.27	-0.09
Cu	0.57	-2.75	0.23	0.62	0.13	-0.26
Ni	0.53	-4.95	0.39	0.84	0.32	-0.17
Pb	0.71	-2.49	0.07	0.98	0.22	-0.23
Zn	0.78	-4.59	0.39	0.61	0.49	-0.19

Tabel 2.4 geeft getalswaarden voor de coëfficiënten voor vijf sporenelementen. Deze functies combineren in feite intensiteit (bindingsconstante) met capaciteit (sorptievermogen). Er zijn ook diverse relaties afgeleid in buitenlands onderzoek, maar hier is verder geen aandacht aan besteed. Het Nederlandse onderzoek op dit onderwerp is behoorlijk intensief geweest en Nederlandse gegevens zouden een betere weergave van sorptie in Nederlandse bodems moeten geven dan buitenlandse empirische relaties.

In veel gevallen zijn er geen gegevens over de DOC concentratie in het bodemvocht/grondwater. De DOC concentratie kan dan worden afgeleid uit het organisch stofgehalte, de pH en de bodem – bodemvocht ratio van de grond (Römken et al., 2004):

$$\log(\text{DOC}) = 2,66 + 0,77 \log (\text{OM}) - 0,15 \text{pH} + 1.52 \log(\text{solid/solution})$$

waarin:

DOC = concentratie opgelost organisch koolstof (mg C/l)

OM = gehalte organisch materiaal in %

Solid/solution = dimensieloos en uitgedrukt op massabasis

Voor arseen en chroom zijn geen empirische partitierelaties beschikbaar. Daarom zijn partitierelaties afgeleid op basis van een theoretische modellering van de sorptie van de geoxideerde vormen van Cr en As, chromaat en arsenaat. Eerder is deze benadering ontwikkeld voor Cd, Zn, Ni, Cu en As in grondwatermilieu (Griffioen & Venema, 1999) en onder andere succesvol toegepast in modelstudies omtrent grondwatertransport in de Kempen ten gevolge van de bodemverontreiniging door de Zn-smelterijen aldaar (Van der Grift et al., 2004a). Bijlage 1 geeft de werkwijze en de eigenlijke partitierelaties voor arsenaat en chromaat.

Voor PAK's is de verdeling tussen geadsorbeerd en in oplossing beschreven met een lineaire adsorptie-isotherm:

$$s = K_f * c$$

De partitie-coëfficiënt (K_f) is afhankelijk van de verdelingscoëfficiënt van de PAK's voor organisch koolstof (K_{oc}) en het organisch koolstofgehalte (f_{oc}) (Fetter, 1993):

$$K_f = K_{oc} * f_{oc}$$

Voor de verschillende PAK's van de 'VROM-PAK10' zijn K_{oc} -waarden opgenomen in de circulaire streefwaarden en interventiewaarden bodemsanering (VROM, 2000; Tabel 2.5). Over het algemeen hebben zwaardere PAK's een hogere K_{oc} .

Tabel 2.5. Log K_{oc} -waarden voor de drie beschouwde PAK's (VROM, 2000; zie ook Van der Grift et al., 2005).

PAK	Log K_{oc}
naftaleen	3
fluorantheen	4.9
(k)fluorantheen	6.5

Afbraak van PAK

In deze studie worden voor zowel Rijntakken als Grensmaas alle HYDRUS-modellen een keer gedraaid zonder afbraak van PAK en een keer met afbraak. De afbraak van PAK kan worden beschreven met een eerste-orde afbraakfunctie.

De afbraakconstante is berekend uit halfwaardetijden voor PAK's, gerapporteerd in het kader van het EU project BRIDGE (Griffioen, 2006). In dit rapport worden halfwaardetijden voor naftaleen, anthraceen en benzo(a)pyreen vermeld in de range van, respectievelijk, 5 tot 9, 43 tot 280 en 84 tot 21.000 uur onder aerobe condities in 'geconditioneerd' sediment. Hierbij betekent geconditioneerd dat het sediment geprepareerd is voor labexperimenten door bijvoorbeeld het toevoegen van extra bacteriën en nutriënten. Sediment waar nog niks mee is gebeurd, is dus 'niet geconditioneerd'. Voor nog zwaardere PAK's, zijn halfwaardetijden gevonden tot meerdere jaren. In 'niet-geconditioneerd' sediment zijn de halfwaardetijden 10 tot 400 keer groter. De spreiding in gevonden waardes is enorm. In deze studie is een indicatieve waarde aangenomen voor de halfwaardetijd van 20 jaar (ofwel 175.200 uur). Het moet bedacht worden dat het feit dat PAK's waargenomen worden in

uiterwaardengronden, aangeeft dat de halfwaardetijd niet slechts enkele jaren kan bedragen. In dat geval was de bodemverontreiniging immers in de tussentijd verdwenen.

2.5 Resultaten van HYDRUS berekeningen

2.5.1 Inleiding

De HYDRUS-berekeningen geven het verloop van de concentratie in de tijd. In algemene zin is er sprake van een historische verontreiniging die naar beneden wordt getransporteerd, met een snelheid die afhankelijk is van de sorptie-intensiteit aan de bodem. Omdat in de uiterwaarden van de Rijntakken de gemiddelde grondwaterstand op 140 cm-mv ligt, is dit als referentieniveau gekozen voor de uitspoeling naar het grondwater. Op deze diepte zijn de concentraties van sporenelementen en PAK's in het poriewater dus uitgelezen. In deze paragraaf zullen de volgende onderwerpen besproken worden:

- 1 het verloop in concentraties, incl. vergelijking met streef- en interventiewaarden (Tabel 2.6);
- 2 het effect van afbraak van PAK's;
- 3 de stofflux naar het grondwater en de temporele verandering hierin;
- 4 pH-gevoeligheid van uitspoeling van zware metalen.

Zoals ook gesteld in de Inleiding (Hoofdstuk 1) bedraagt de algemene onzekerheid zeker een factor 2-3 en gaat gauw naar een factor 10. Variaties binnen een factor 2-3 tussen de verschillende modelexercities zijn daarom aangemerkt als niet wezenlijk verschillend en variaties groter dan een factor 5-10 verdienen aandacht. De resultaten zijn daarom ook op log-schaal geplot. Het verschil tussen de streef- en interventiewaarde is voor de beschouwde acht stoffen ook een ordegrrootte of meer en is daarmee in lijn met een beoordeling op ordegrrootte.

Paragraaf 4.5 geeft een beschouwing van de vergelijking tussen veldwaarnemingen en modelresultaten alsook een onderlinge vergelijking voor de autonome situatie tussen een HYDRUS-benadering en een PHREEQC-benadering. Dit laatste dient er mede toe om de rechtvaardiging van een vergelijking tussen de HYDRUS-berekeningen voor de autonome situatie en de PHREEQC-berekeningen voor de situatie met depotopslag nader te bepalen.

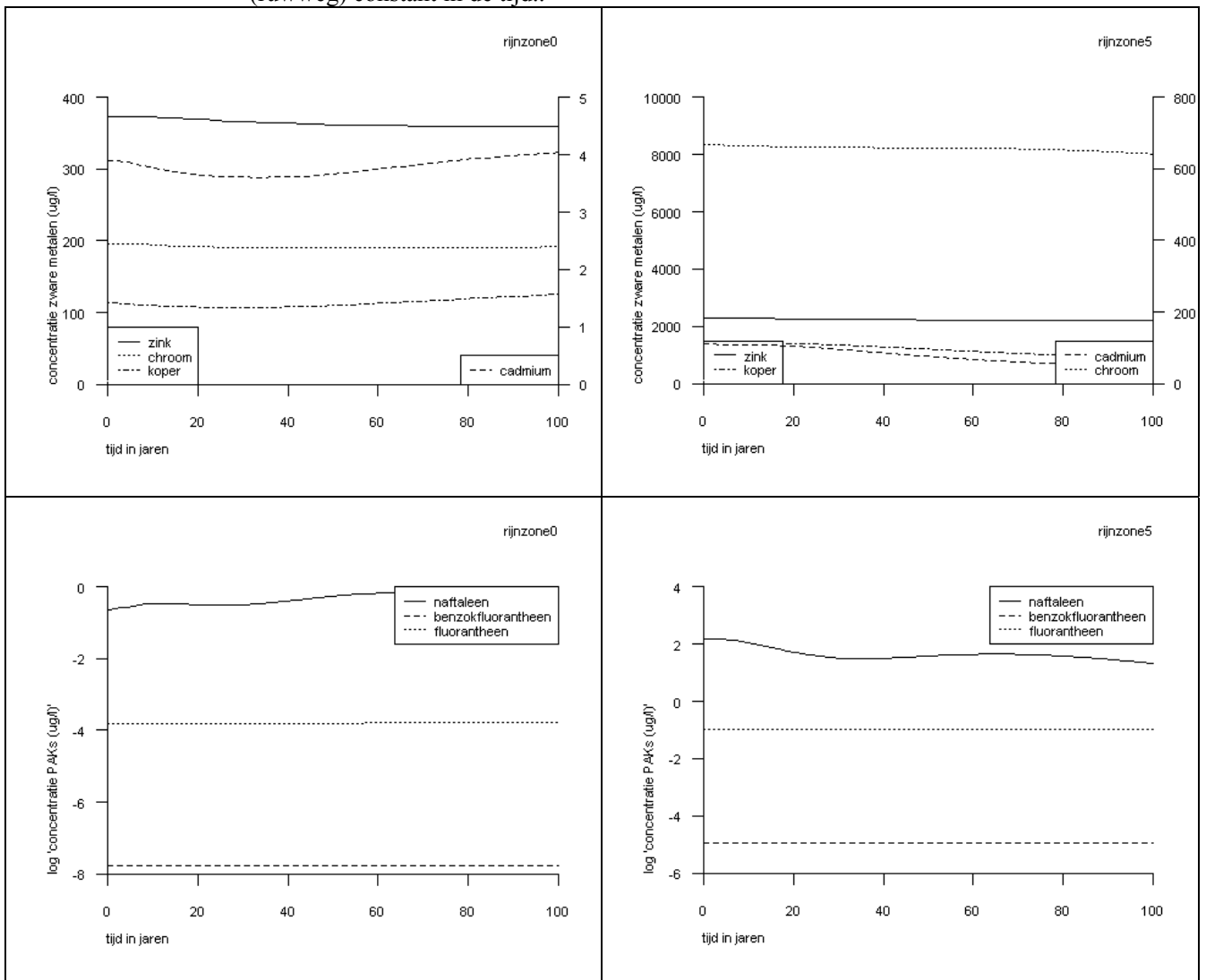
Tabel 2.6. Streef- en interventiewaarden (in mg/l) voor grondwater voor de vijf sporenelementen en de drie PAK's.

	Cd	Cu	Zn	As	Cr	naftaleen	fluorantheen	benzo(k) fluorantheen
S(diep)- waarde	0.06	1.3	24	7.2	2.5	0.01	0.003	0.0004
I-waarde	6	75	800	60	30	70	1	0.05

2.5.2 Uitspoeling naar grondwaterspiegel

Voor de Rijn zijn ook de berekende concentraties op 140 cm-mv beschouwd in de meest (zone 5) en minst (zone 0) verontreinigde zone (Figuur 2.3). De berekende poriewaterconcentraties voor Zn, Cr, Cu en Cd liggen in zone 5 ook (ruim) boven de

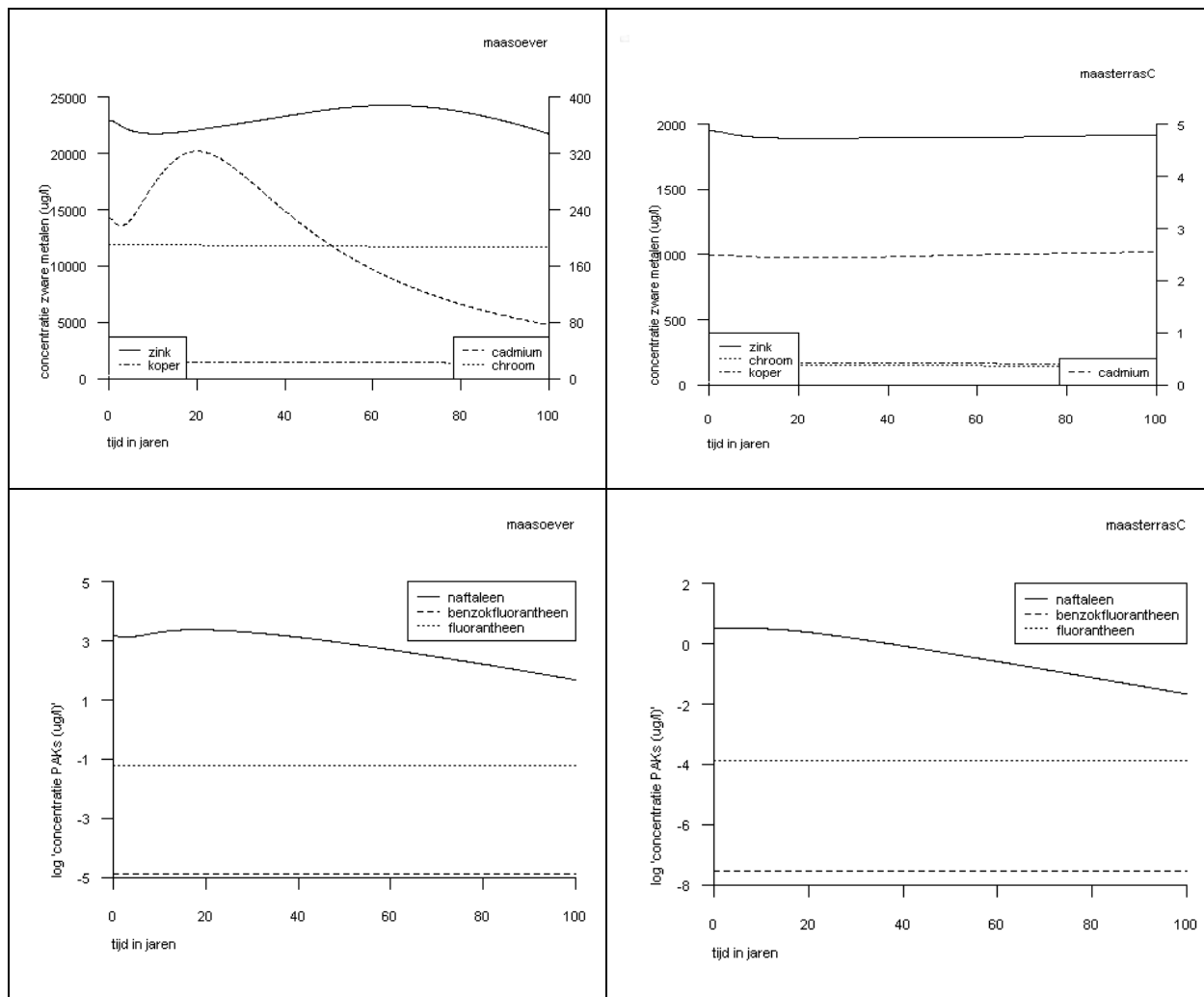
interventiewaarde. De belasting van het grondwater neemt voor Cu en Cd af binnen 100 jaar, voor Zn en Cr blijft de belasting vrijwel constant in de tijd. De verontreiniging in zone 0 is wezenlijk minder dan in zone 5. Concentraties van de vier sporenelementen liggen ongeveer een orde grootte lager en variëren rondom de respectievelijke interventiewaardes. Voor As in zone 5 en zone 0 van de Rijntakken worden lage concentraties berekend, die duidelijk onder de streefwaarde liggen. De verandering van de concentratie in de tijd is hier gering. De concentraties van de drie PAK's in zone 5 liggen tussen de streef- en interventiewaarde. Voor naftaleen is sprake van schommelingen in de tijd met een algemene daling in 100 jaar tijd. In zone 0 zijn de concentraties iets meer dan een orde grootte lager, en liggen nog wel tussen de streef- en interventiewaarde. In deze zone blijven de concentraties voor de drie PAK's (ruwweg) constant in de tijd..



Figuur 2.3. Uitspoeling van de vijf sporenelementen en de drie PAK's in de tijd op 140 cm-mv voor de zones 0 en 5 bij de Rijntakken.

Zoals in paragraaf 2.2 vermeld, is bij de Grensmaas de oeverzone de meest vervuilde zone in dit gebied en terras C het minst. De modelresultaten zijn daarom ter illustratie gepresenteerd in Fig. 2.4. De concentraties van Zn, Cu, Cr en Cd op 140 cm-mv liggen

in de oeverzone van de Grensmaas (ruim) boven de interventiewaarde (verg. Tabel 2.6). De berekende concentraties arseen zijn erg laag, een ordegrrootte lager dan de streefwaarde. De Cd-concentratie daalt in de tijd na een maximum na 20 jaar. De concentraties voor de overige vier sporenelementen zijn nagenoeg constant in de tijd. Voor terras C zijn de concentraties Zn, Cu en Cd een ordegrrootte lager. Chroom is ongeveer gelijk en As is iets lager. De concentraties zijn (nagenoeg) constant in de tijd. Voor de drie PAK's liggen de concentraties voor de oeverzone tussen de streef- en interventiewaarde. In geval van naftaleen daalt de concentratie wezenlijk na een maximum na 20 jaar: deze stof raakt uitgespoeld uit de bodem. De concentraties bij terras C liggen ook tussen de streef- en interventiewaarde en liggen een ordegrrootte lager. De berekende concentraties in de overige zones, op 140 centimeter beneden maaiveld, liggen tussen de waardes berekend voor de oeverzone en terras C.



Figuur 2.4. Uitspoeling van de vijf sporenelementen en de drie PAK's in de tijd op 140 cm-mv voor de oeverzone en terras C bij de Maas.

Vergelijking tussen de oeverzone bij de Maas en zone 5 bij de Rijntakken geeft aan dat de Zn-concentratie bij de Maas hoger is, Cd iets hoger, Cu gelijk, Cr lager en As iets

lager. Voor de PAK's is naftaleen bij de oeverzone van de Maas iets hoger en zijn de andere twee PAK's ongeveer gelijk.

Tenslotte is er gekeken of oplos/neerslagreacties van mineralen ook controlerend kunnen zijn naast sorptiereacties. Dit is gedaan door de verzadigingsindices voor diverse mineralen te berekenen voor de meest verontreinigde zone van de Rijn (zone 5) dan wel Maas (oeverzone). De concentratie aan sporenelementen is hierbij berekend uit de grondgehalten op basis van de sorptie-isothermen, zoals die ook in de HYDRUS-berekeningen gebruikt worden. De concentraties van de hoofdcomponenten in poriewater als achtergrondsamenstelling zijn geschat op basis van analysesresultaten voor uiterwaardengronden volgens bodemkwaliteitsmeetnetten.

Tabel 2.7 geeft de resultaten voor de mineralen die oververzadiging geven. Mineralen waarvoor onderverzadiging is berekend zijn niet weergegeven; Tabel 3.6 in hoofdstuk 3 geeft een overzicht van alle mineralen die beschouwd zijn voor de vijf sporenelementen. Voor de Maas zijn de berekeningen uitgevoerd voor twee pH-waarden, omdat in kalkloze gronden de pH sterk kan variëren en de pH een grote invloed heeft op de verzadigingsindex van met name carbonaten en oxides. Bij de Rijn treedt voor Cu en Cd oververzadiging op, waarbij voor Cu oververzadiging met meerdere mineralen voorkomt. De oververzadiging is niet erg hoog, maar het kan niet uitgesloten worden dat in deze meest verontreinigde zone oplos/neerslagreacties een rol spelen. Voor Cd is dit ook mogelijk, alhoewel oppervlaktecomplexatie of -oppervlakteneerslag aan Ca-carbonaat waarschijnlijker is dan neerslag van een aparte CdCO_3 fase (Fuller & Davis, 1987; Martin-Garin et al., 2002). Voor de Maas treedt alleen voor Cu enige oververzadiging op bij neutrale pH. Voor As, Cr en Zn treedt in het geheel geen oververzadiging op. In de minder verontreinigde zones zullen de verzadigingsindices lager zijn, en het is daarom naar alle waarschijnlijkheid verantwoord om het optreden van oplos/neerslagreacties te verwaarlozen. Een mogelijke uitzondering is Cr_2 dat geen oververzadiging kent bij aerobe redoxtoestand, maar waarvoor de bindingsintensiteit van CrO_4 bij neutrale pH ook zeer laag is. Op basis van de zeer geringe sorptieintensiteit zou het te verwachten zijn dat eventueel aanwezig Cr reeds uitgespoeld zou zijn. Een andere mogelijkheid is dat Cr vooral aanwezig is (als al dan niet natuurlijk Cr) in een inerte minerale fase, bijv. chromiet (FeCr_2O_4) dat gevormd wordt uit gereduceerd Fe en gereduceerd Cr. Van der Veer (2006) heeft bijv. geen aanrijking van Cr in de top van de bodem (0-25 cm-mv) waargenomen ten opzichte van een dieper traject (tussen 50 en 200 cm-mv) voor fluviatiele kleien. Voor Cd, Cu en Zn is deze aanrijking in de top wel waarneembaar. In de verdere modelleringen en milieurendementbeschouwing is geen rekening gehouden met immobiel Cr. Bij de conclusies en aanbevelingen wordt hier wel op teruggekomen.

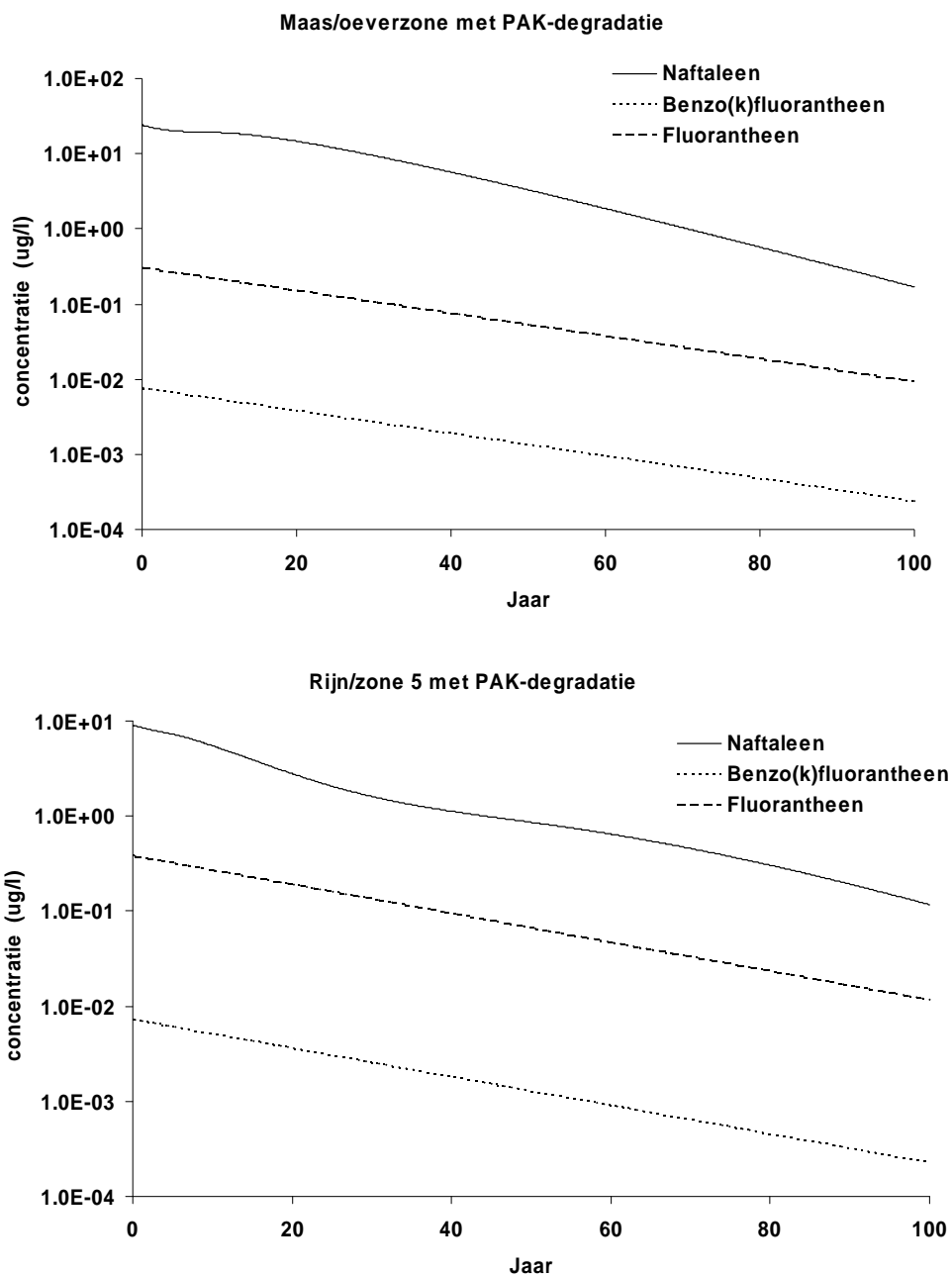
Tabel 2.7. Berekende concentraties van sporenelementen (in µg/l) en pH in de meest verontreinigde zones van de Maas en Rijn samen met de bijbehorende verzadigingsindex van enkele mineralen die oververzadigd zijn.

component	Rijn / zone 5	Maas / oeverzone	
pH	7.4	4.54	6.5
As	0.47	1.12	1.12
Cd	65.3	79.9	79.9
Cr	4.19	103	103
Cu	321	589	589
Zn	1096	8620	8620
azuriet ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$)	0.42	-3.86	0.10
malachiet ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)	0.93	-2.75	0.47
otaviet (CdCO_3)	0.11	-1.64	-0.84
tenoriet (CuO)	0.12	-2.95	-0.48

2.5.3 *Effect van afbraak van PAK.*

Alle modellen voor PAK zijn ook een keer gedraaid met daarin een halfwaardetijd van 20 jaar voor de drie PAK's. In 60 jaar tijd is de concentratie door afbraak een factor 8 gedaald, ofwel bijna een ordegrootte. Afbraak heeft dan dus daadwerkelijk effect over een tijdsspanne van 100 jaar, die in de modeloefening is aangehouden. Figuur 2.5 geeft als illustratie de resultaten voor de meest verontreinigde zones bij de Maas en de Rijntakken. Volgens verwachting is sprake van een graduele afname in de tijd. Volgens deze berekeningen liggen de naftaleen en fluorantheen concentraties na 100 jaar nog wel boven de streefwaarde en benzo(k)fluorantheen ligt nabij de streefwaarde. Als er uitgegaan wordt van een gelijke afbraakconstante, zijn de concentraties voor de andere zones lager, want deze hebben een lagere, initiële verontreiniging.

In deze berekeningen is verondersteld dat elke PAK dezelfde afbraakconstante heeft, wat niet reëel is. Aangezien echter de variatie in gerapporteerde waardes hieromtrent erg groot is, is het niet zinvol ook nog onderscheid te maken in afbraakconstanten. De afbraak van PAK die wij nu berekenen moet gezien worden als een mogelijk optredende situatie. In gedachten moet daarbij gehouden worden dat bij afbraak van PAK's, de afbraak van lichte PAK's wezenlijk sneller zal gaan dan de afbraak van zware PAK's.



Figuur 2.5. Verloop van de PAK-concentraties in de tijd voor de oeverzone bij de Maas en zone 5 bij de Rijntakken bij eerste-orde afbraak met een halfwaardetijd van 20 jaar.

2.5.4 Stoffluxen

In Tabel 2.8 is de stofflux gegeven, die vanuit de verschillende verontreinigingszones uitspoelt naar het grondwater voor de situatie bij de Rijntakken. Deze uitspoeling is berekend door de huidige concentraties op 140 cm beneden maaiveld te vermenigvuldigen met de verticale waterflux: het neerslagoverschot (0.7 mm/dag). Net als de concentraties zullen ook deze stoffluxen de komende tientallen jaren weinig veranderen: Cd en naftaleen nemen in 100 jaar af tot ongeveer de helft en de rest neemt minder of niet af.

Tabel 2.9 presenteert de gemiddelde, huidige stofflux voor de drie voorbeeldsituaties voor de uiterwaarden bij de Rijntakken. De eerste heeft een evenredige verdeling van de bodemkwaliteitszones. Elke zone bedekt hierbij dus $\frac{1}{7}$ deel van de totale oppervlakte. In het tweede voorbeeld komt de zwaarst verontreinigde zone 5 het meest voor (50 % van het oppervlak). In het derde voorbeeld bestaat 50 % van de uiterwaard uit de lichtst verontreinigde zone 0. De gemiddelde uitspoeling vanuit verreweg de meeste uiterwaarden zal tussen de in voorbeeld 2 en 3 berekende waarden liggen. De verschillen tussen de verschillende situaties in opbouw van de uiterwaarden is niet erg groot: maximaal een factor 2,5. Tevens is de vracht berekend voor de eerste situatie uitgaande van een oppervlak van 56,25 hectare. Dit oppervlak stemt overeen met de grootte van het depot zoals dat in het volgende hoofdstuk wordt uitgewerkt: een depot van ruim 1 miljoen m³ met 2 meter afgegraven dekgrond. Deze waarden dienen dus als uitgangspunt voor het beschouwen van het milieurendement.

Tabel 2.8. De berekende huidige uitspoeling naar het grondwater vanuit de verschillende verontreinigingszones van de Rijntakken.

Verontreinigingszone	Cd	Cu	Zn	As	Cr	naftaleen	fluorantheen	benzo(k)-fluorantheen
huidige uitspoeling								
	mg/(m ² .j)					µg/(m ² .j)		
oeverzone	11.5	200	517	0.021	113	1.02	42	0.81
zone 0	0.994	28.7	95.4	0.0005	49.9	0.135	56	0.11
zone 1 en 2	4.05	153	285	0.0031	72.4	1.03	43	0.82
zone 3	4.57	92.4	274	0.0049	73.7	0.676	28	0.54
zone 4	10.1	193	514	0.018	115	1.19	50	0.95
zone 5	28.5	376	587	0.057	170	2.31	96	1.83

Tabel 2.9. De gemiddelde, huidige uitspoeling naar het grondwater vanuit drie voorbeelduiterwaarden voor de Rijntakken met verschillende oppervlakteverdelingen van de verontreinigingszones samen met de bijbehorende vracht in geval van evenredige verdeling van verontreinigingszones.

Oppervlakteverdeling verontreinigingszones	Cd	Cu	Zn	As	Cr	naftaleen	fluorantheen	benzo(k)-fluorantheen
huidige gemiddelde uitspoeling								
	mg/(m ² .j)					µg/(m ² .j)		
Evenredig (elke zone 1/7 deel)	9.1	170	370	0.015	95	1.1	44	0.84
50% zone 5, de rest 1/12	17	260	460	0.033	130	1.6	66	1.3
50% zone 0, de rest 1/12	5.7	110	250	0.009	76	0.67	28	0.53
huidige gemiddelde vracht (oppervlak 56,25 hectare)								
	kg/j					g/j		
Evenredig (elke zone 1/7 deel)	5.13	96.2	206	0.0087	54	0.59	25	0.47

Tabel 2.10 geeft voor de situatie bij de Maas de resultaten per zone en gewogen naar het areaal van de zones. Hierbij is de proportionele verdeling aangehouden zoals opgesteld door Hoogvliet & Rang (2000), want terras B vertegenwoordigt hier met 57% een onevenredig groot aandeel. De gemiddelde situatie bij de Maas verschilt niet heel erg met die van de Rijntakken. Zink is de enige stof die meer dan een factor 5 verschilt, de rest zit meestal binnen een factor 2-3. In conclusie zijn de vrachten met uitzondering van zink, dus niet erg verschillend.

Tabel 2.10. De huidige uitspoeling naar het grondwater vanuit de verschillende zones voor de Maas samen met de naar het areaal gemiddelde uitspoeling en de bijbehorende vracht.

Verontreinigingszone	Cd	Cu	Zn	As	Cr	naftaleen	fluorantheen	benzo(k)-fluorantheen
	mg/(m ² .j)						µg/(m ² .j)	
oeverzone	58	390	5800	0.030	49	6.1	76	1.9
terras A	2.5	66	930	0.0058	36	0.46	5.8	0.15
terras B	2.3	73	1000	0.018	44	0.51	6.4	0.16
terras C	0.64	45	500	0.011	39	0.43	5.4	0.13
geulzone	46	270	5400	0.020	43	2.0	25	0.63
gemiddeld naar areaal	15	142	2230	0.019	47	1.5	18	0.46
	kg/j						g/j	
gemiddelde vracht (56,25 ha)	8.5	80	1250	0.0110	27	0.82	10.4	0.26

2.5.5 pH-afhankelijkheid van uitspoeling van zware metalen:

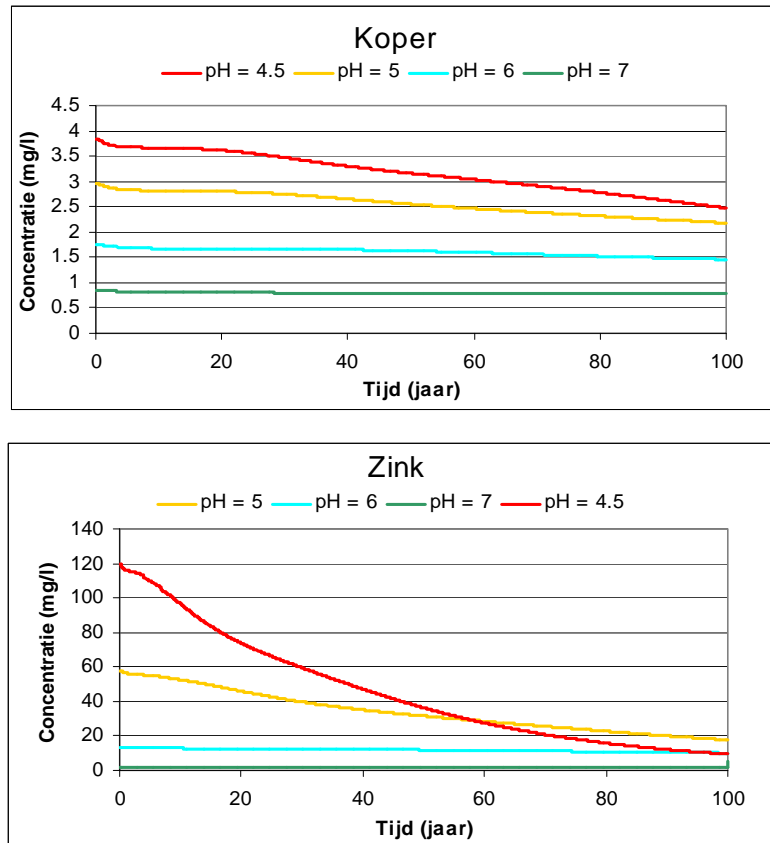
Neutrale pH's van de bodems zorgen voor een sterke retardatie van zware metalen. Zoals beschreven in paragraaf 2.3 zijn er, met name in het Maasdal, ook uiterwaarden waar vooral zuurdere kalkloze bodems en weinig kalkhoudende bodems voorkomen. In een gevoeligheidsanalyse is daarom gekeken wat de uitspoeling van koper en zink is bij lagere pH's. Dit is gedaan voor de meest vervuilde verontreinigingszone 5.

In Figuur 2.6 is te zien dat de koperconcentraties in het grondwater in de uitgangssituatie bij een pH van 4,5 ongeveer 4,5 keer hoger zijn dan bij een pH van 7. Wel neemt de koperconcentratie bij een lagere pH sneller af in de tijd als gevolg van de snellere uitspoeling naar het grondwater en de afname van de kopergehalten in de bodem. Zink is gevoeliger dan koper voor veranderingen in de pH. In Figuur 2.6 is te zien dat de zinkconcentraties bij een pH van 4,5 in het begin ongeveer 70 keer hoger zijn dan bij een pH van 7. Ook voor zink geldt dat de concentraties bij een lage pH sneller afnemen door de afname van de zinkgehalten in de bodem. De uitspoeling is bij lage pH niet meer als stationair in de tijd te veronderstellen.

Tabel 2.11 geeft de huidige uitspoeling gemiddeld over de verschillende verontreinigingszones voor Cu en Zn als functie van bodem-pH. De resultaten geven aan dat de huidige uitspoeling van zware metalen naar het grondwater bij een pH van 4,5 veel groter is dan bij een pH van 7. De kopervrachten zijn ongeveer 4,5 keer hoger. De zinkvrachten zijn ongeveer 70 keer groter. Hierbij moet wel worden opgemerkt dat de vrachten evenals de concentraties relatief snel lager worden.

Als gevolg van de lage pH zal in zure, kalkarme bodems (zoals die kunnen voorkomen in de Maas-uitwaarden) de huidige uitspoeling van zware metalen wezenlijk hoger

zijn dan in neutrale, kalkarme of kalkrijke uiterwaarden. In het geval van de beekerdgronden speelt ook het lagere gehalte aan sorptiemateriaal een rol. Het verschil in sorptieintensiteit bedraagt ongeveer een factor 5 in geval van koper en ruim een factor 10 in geval van zink.



Figuur 2.6. Resultaten van de uitspoelingsberekeningen bij verschillende pH's voor Cu en Zn.

Tabel 2.11. Huidige Cu- en Zn-uitspoeling naar het grondwater vanuit de verschillende verontreinigingszones bij een (kalkloze) bodem met verschillende zure pH's.

pH	Uitspoeling (mg/(m ² .jr))	
	Koper	Zink
7	217	443
6	452	3448
5	764	14926
4.5	993	31056

3 Uitspoeling bij berging in depot: modelopzet

3.1 Inleiding

Dit hoofdstuk geeft de opzet van de berekeningen van uitspoeling van sporenelementen en PAK's vanuit depots welke zijn uitgevoerd aan de hand van 1-dimensionale transportberekeningen met het programma PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999). Dit betekent dat de hydrogeochemische processen zijn gemodelleerd die optreden langs een stroombaan die door het depot gaat. De berekeningen voor PAK's zijn aan de hand van een analytische benadering uitgevoerd.

3.2 Aanpak en aannames

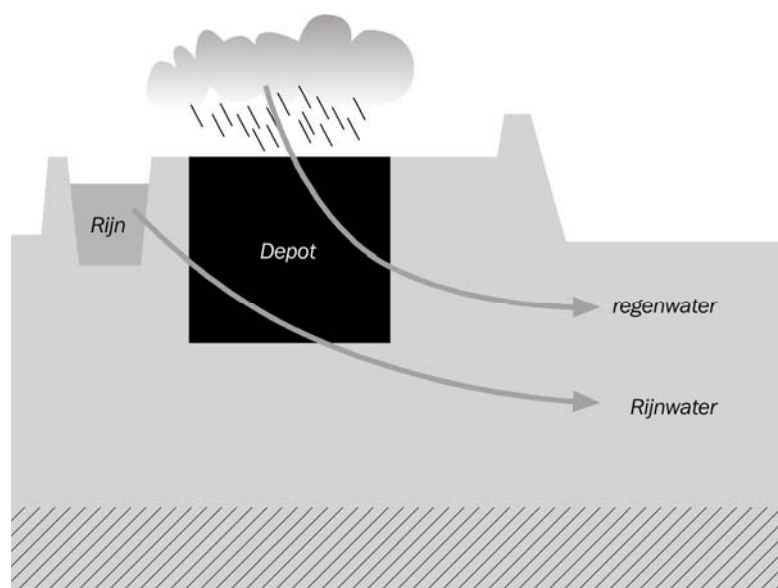
3.2.1 *Hydrologie van het depot*

Voor de milieurendementberekeningen is uitgegaan van een dekgronddepot met een inhoud van ca. 1 miljoen m³: ca. 15 meter dik, 150 meter breed en 500 meter lang. Berekeningen zijn uitgevoerd voor twee typen depots op verschillende locaties langs de grote Nederlandse rivieren: op basis van de lokale stromingssituatie is onderscheid gemaakt tussen depots langs infiltrerende en drainerende rivieren, respectievelijk de Rijn en de Maas ten zuiden van Grave.

Met het programma PHREEQC zijn 1-dimensionale transportberekeningen gemaakt die geïntegreerd zijn over de lengte van de stroombaan, om verschil in lengte van stroombanen in het depot te verdisconteren. Voor PAK's is een 1-dimensionale analytische benadering gekozen.

Situatie Rijn

Figuur 3.1 en Tabel 3.1 geven aan dat de herkomst van het water dat door het depot stroomt verschillend kan zijn: regenwater, rivierwater of grondwater. Dit betekent dat de samenstelling van het instromende water verschillend is en mogelijk dat de intensiteit van de reacties anders kan zijn afhankelijk van de concentraties van reagerende stoffen zoals sulfaat bij het optreden van sulfaatreductie. Verder is van belang de samenstelling van het oppervlaktewater waarin het materiaal is gestort tijdens de aanleg en het vullen van het depot (dit wordt in het vervolg stortwater genoemd). Advectie (ook vaak aangeduid met de term convectie) is de beweging van in water opgeloste stoffen ten gevolge van de stroming van het water. Het is in de meeste gevallen de belangrijkste oorzaak van de verspreiding van verontreinigingen. Om in staat te zijn het advectieve transport van verontreinigingen te kunnen beschrijven, is het nodig de grootte en richting van de waterstroming in de bodem nauwkeurig te bepalen. Ten behoeve van de berekeningen van advectief transport zijn stroomsnelheden door de depots vastgesteld.



Figuur 3.1. Onderscheiden stroombaantypen bij Rijndepots, waarbij vaak geldt dat het depot niet gefundeerd is op een regionaal scheidende laag (gearceerde zone).

Tabel 3.1. Kenmerken onderscheiden stroombaantypen.

Stroombaantype	Locatie uiterwaard	Herkomst instromend water
1	Rijn	Rijnwater
2	Rijn	Neerslag
3	Maas	Grondwater (Formatie van Beegden)
4	Maas	Neerslag

Voor de uiterwaarden langs de Rijn is de stroomsnelheid van het water door het depot afgeleid voor drie doorlatendheden van het depot (Tabel 3.2 en Figuur 3.2). De doorlatendheid is gevarieerd binnen aannemelijke grenzen, gebaseerd op de landelijke topsysteemparametrisatie, uitgevoerd door Van der Linden et al. (2002). Op basis van deze doorlatendheden zijn kleine lokale numerieke modellen gemaakt waarmee de richting en snelheid van de stroming rondom en door het depot is gemodelleerd. Wanneer het depot een grote doorlatendheid heeft, zal voornamelijk Rijnwater door het depot stromen (Figuur 3.2a). Wanneer de doorlatendheid afneemt, stroomt steeds minder Rijnwater door het depot (Figuur 3.2b). Bij een zeer lage doorlatendheid kiest Rijnwater de weg onder het depot door en vindt alleen nog infiltratie van neerslagwater plaats (Figuur 3.2c). De doorlatendheid is dan dusdanig laag dat een deel van het neerslagoverschot via drainage of oppervlakkige afstroming wordt afgevoerd. Hierbij is ervan uitgegaan dat er geen oppervlaktewater op het depot staat.

Voor de middelgrote doorlatendheid (Figuur 3.2b), die als referentiesituatie is beschouwd, geldt dat het Rijnwater via de zijkant van het depot (15 m hoog) instroomt en het regenwater via de bovenkant (150 m breed). De totale waterflux voor infiltrerend Rijnwater en neerslagwater is ongeveer gelijk: Rijnwater heeft een 10 keer hogere instroomsnelheid maar ook een 10 keer kleiner instroomoppervlak dan neerslagwater.

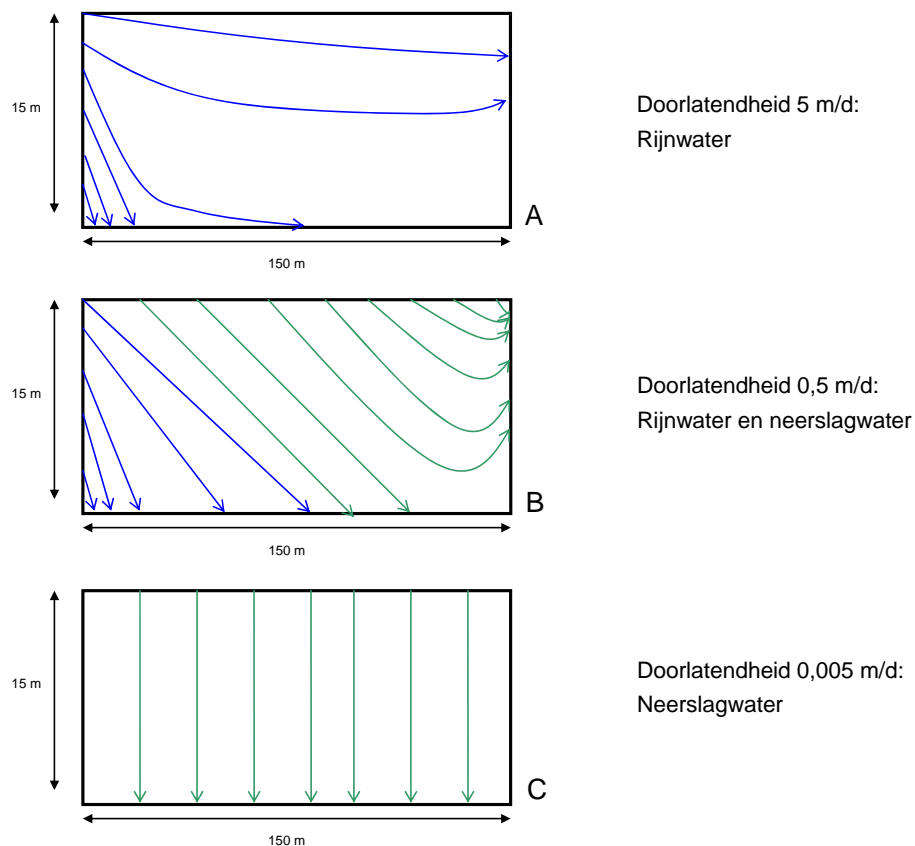
Het uitstroomoppervlak is ongeveer gelijk verdeeld over de beide watertypen en de poriewatersnelheid bedraagt daar gemiddeld 3,2 mm/dag (1,2 m/jaar) ongeacht het watertype. De totale waterflux bij de hoge doorlatendheid is vier keer zo hoog als bij de middelgrote, en bij de lage doorlatendheid nu vier keer zo laag.

Tabel 3.2. Stroomsnelheid, afhankelijk van de doorlatendheid van het depot voor het Rijndepot.

Doorlatendheid depot (m/d) ¹	Welk type water stroomt door depot?	Darcy-snelheid (meter/jaar)	Poriewaterinfiltratiesnelheid (meter/jaar)
5	Rijnwater	20	61
0.5	Rijnwater en Neerslag	$2.0 / 0.24^2$	$6.1 / 0.7^2$
0.005	Neerslag	0.088	0.26

¹ Er is uitgegaan van homogene menging en recente stort van het materiaal in het depot. De horizontale en verticale doorlatendheid zijn daarom gelijk verondersteld. ² Snelheid van resp. rivierwater / neerslagwater.

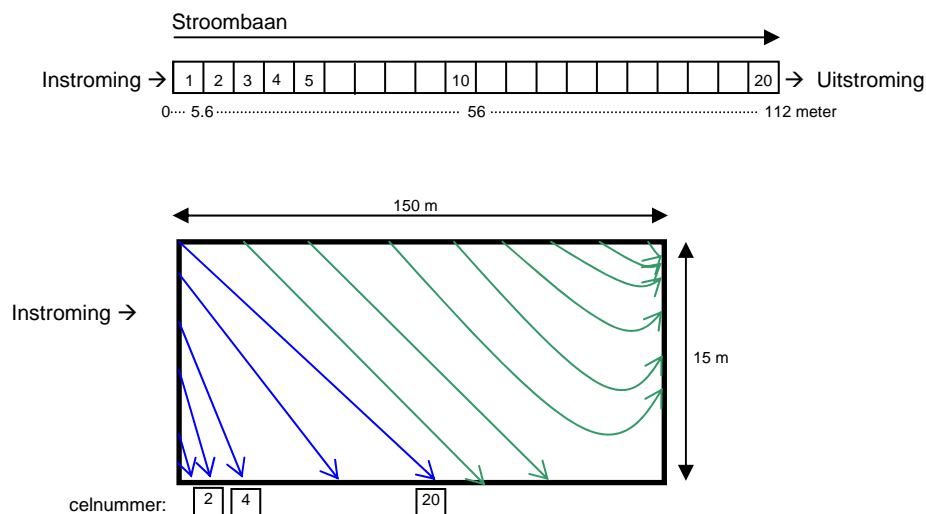
Merk op dat de fluxen door een depot afhankelijk zijn van factoren als de vorm van het depot, de dikte van het watervoerende pakket waarin het depot is gelegen, het stijghoogteverschil tussen de rivier en het achterland, etc. De waterfluxen en stroombanen waarmee in deze studie gerekend is, kunnen dus niet veralgemeniseerd worden.



Figuur 3.2. Stromingspatroon door het depot afhankelijk van de doorlatendheid van het depot.

Om de uitspoeling van sporenelementen uit het dekgronddepot naar het grondwater te bepalen, zijn verschillende scenario's doorgerekend. Bij de berekeningen is geen rekening gehouden met een consolidatieflux die optreedt vlak na de stort van het depot. Zoals blijkt uit Figuur 3.2 zijn niet alle stroombanen die door het depot gaan even lang. Dit betekent, dat het uitstromende water naast verschillen in herkomst (neerslag of Rijnwater) ook verschillen in verblijftijd in het depot heeft gehad. Met behulp van het programma PHREEQC is transport berekend langs een stroombaan. Voor de situatie met een gemiddelde doorlatendheid (Figuur 3.2b) is sprake van twee typen stroombanen: één van Rijnwater en één van neerslagwater.

We kijken nu eerst alleen naar een stroombaan van Rijnwater. Deze stroombaan is verdeeld in cellen van bijv. 5.6 meter lang (scenario "Rijn+neerslag"). De stroomsnelheid langs deze stroombaan is in de transportberekening constant verondersteld. De koperconcentratie die hoort bij een stroombaan van 5.6 meter lengte komt overeen met de berekende koperconcentratie in modelcel 1 van de PHREEQC-berekening; de koperconcentratie die hoort bij een stroombaan van 56 m komt overeen met de koperconcentratie in modelcel 10 (Figuur 3.3). Voor heel korte stroombanen geeft de concentratie in cel 1 dus de uitgespoelde concentratie weer, terwijl concentraties uit andere cellen representatief zijn voor de langere stroombanen.



Figuur 3.3. Verdeling van de stroombaan in cellen van 5.6 meter lengte. Emissie vanuit het depot bestaat uit stroombanen van verschillende lengte. De concentraties die bij de uittredende stroombanen horen, komen overeen met de berekende concentratie in de cel op de bijbehorende afstand vanaf de instroomkant.

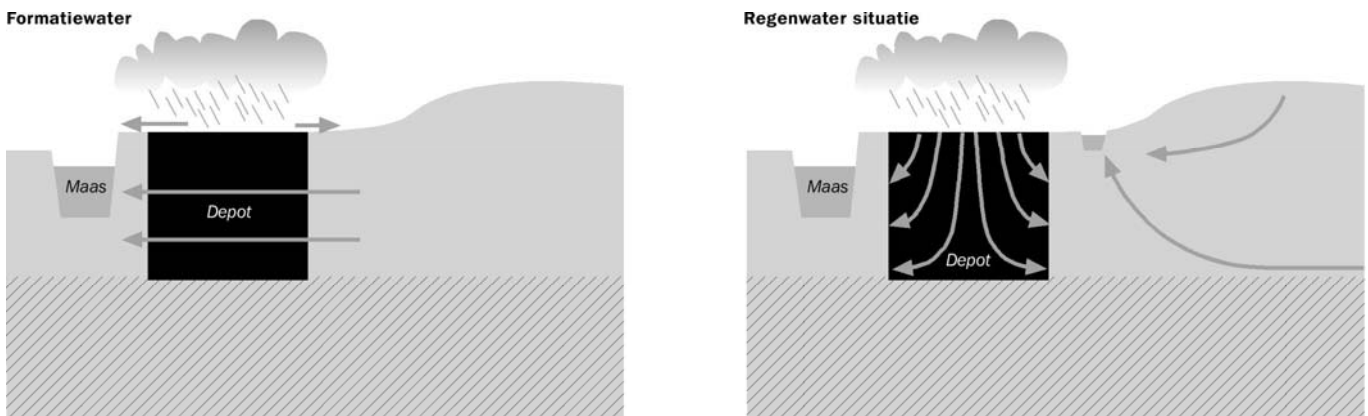
De stofflux per stroombaan (in $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{j})$) wordt verkregen door de concentratie te vermenigvuldigen met de waterflux. Individuele stoffluxen zijn dus herleid door de concentraties langs de stroombaan op verschillende afstanden uit te lezen. De vracht koper of zink (in mg/jr) die op een gegeven tijdstip uit het depot komt, is gelijk aan de gemiddelde stofflux vermenigvuldigd met de lengte van het depot langs de rivier. De gemiddelde stofflux is bepaald door de concentratie per stroombaanlengte te wegen naar het deel van het totale debiet, dat hoort bij iedere stroombaanlengte. De

stroombaanlengte varieert eigenlijk continu volgens de afstand tussen instroom- en uitstroomoppervlak, maar is hierbij gediscrèteerd tot ca. tien stroombanen.

Situatie Maas

Voor een depot langs de Maas is het moeilijk om een generieke situatie op te stellen (zie verder Hoofdstuk 5). Het is belangrijk of het depot wel of niet op de scheidende laag wordt gefundeerd (en of er daardoor ook grondwater door het watervoerende pakket onder het depot langs kan stromen). Ook is van belang in hoeverre door sloten regionaal grondwater wordt 'afgevangen' alvorens het door het depot stroomt. Als dat niet gebeurt kan bij een slechtdoorlatend depot opstuwning van grondwater plaatsvinden aan de kant van het depot die naar het achterland is gelegen. Daarnaast is de verbinding van de bovenkant van het depot met de rivier van belang, dit aspect is feitelijk niet anders dan bij de Rijntakken.

Er zijn twee tegengestelde, extreme situaties opgesteld (Fig. 3.4). In de eerste situatie is uitgegaan van stroming van regionaal grondwater door het depot naar de Maas. Voor deze situatie is de stroomsnelheid van het formatiewater door het depot analytisch berekend op basis van gradiënten uit de grondwaterkaart Limburg (TNO-DGV, 1986). De poriewatersnelheid ligt gemiddeld tussen 0,08 en 1,8 meter per jaar. Hierbij is uitgegaan van een doorlatendheid gelijk aan die van de C-horizont van het bodemtype kalkloze ooivaaggrond Rd90C (0,47 m/dag; De Vries, 1992). Bij het afleiden van de stofflux is uitgegaan van één stroombaan van 150 m door het depot, de poriewatersnelheid bedroeg 0,914 m/j. De reistijd van het grondwater door het depot is dus iets meer dan 150 jaar. Er wordt aangenomen dat in deze situatie regenwater wegstroomt via ondiepe drainage en niet infiltreert in het depot. Voor beide situaties wordt aangenomen dat het depot gefundeerd is op een scheidende laag, wat bij de Maas vaak mogelijk is.



Figuur 3.4. De twee extreme stromingssituaties bij een dekgronddepot langs de Maas in Limburg, gefundeerd op een scheidende laag.

In de tweede situatie is uitgegaan van een depot als eiland dat gevoed wordt door neerslag. Het naar de Maas stromende, regionale grondwater wordt volledig afgevangen door drainagemiddelen stroomopwaarts van het depot. Zoals gesteld is het depot gefundeerd op een scheidende laag, waarover geen grondwater stroomt en langs de zijkanen van het depot heerst één stijghoogte. De variatie van de reistijd met de diepte kan dan als volgt beschreven worden:

$$t_z = \frac{\varepsilon D}{N} \ln \left(\frac{D}{D-z} \right)$$

waarin:

t = leeftijd

ε = porositeit (0,33)

D = dikte van het depot (15 m)

N = neerslagoverschot (0,7 mm/dag; vgl. Hoofdstuk 2)

z = diepte

De veronderstelling dat het hele neerslagoverschot kan infiltreren is realistisch, zoals blijkt uit Hoofdstuk 5. Om de poriewatersnelheid te bepalen is verder aangenomen dat stroming in het depot symmetrisch is met een waterscheiding in het midden op 75 m vanaf de zijkanten. De stroombanen zijn geïdealiseerd tot zogenaamde wijkhaken: eerst stroomt het grondwater alleen verticaal naar beneden en vervolgens stroomt het na een haakse bocht horizontaal verder tot uit het depot. De gemiddelde poriewatersnelheid is nu afhankelijk van de diepte waar de stroombaan uit het depot komt en neemt af met de diepte van 3,85 tot 1,11 m/j. De gemiddelde poriewatersnelheid is 2,72 m/j en deze snelheid is gehanteerd in de PHREEQC berekeningen. PHREEQC-resultaten zijn uitgelezen op stroombaanlengtes die corresponderen met een diepte van 0,5 tot 14,5 diepte met een meter interval. Bij de kortste stroombanen die in werkelijkheid een hogere snelheid kennen dan gemiddeld, is in het model meer tijd voor kinetische reacties beschikbaar en bij de lange stroombanen juist minder. Voor evenwichtsreacties maakt de verblijftijd niet uit en is alleen het doorstroomde volume van belang, want het reactief vermogen van de ondergrond is afhankelijk van de lengte van een stroombaan.

Tenslotte is het belangrijk om te beseffen dat volgens de Dupuit-aanname die aan dit model ten grondslag ligt, de horizontale fluxen constant over de diepte zijn. Volgens de wet van het behoud van massa is de poriewatersnelheid aan de zijkant hierdoor gelijk aan de infiltratiesnelheid vermenigvuldigd met de verhouding van de halve breedte (75 m) en de diepte van het depot (15 m), ofwel 3,5 m/j. Bij het opstellen van de stoffluxen, moet de concentratie van het uitstromende water dus vermenigvuldigd worden met 3,5 m/j en niet met de gemiddelde snelheid in het depot.

Tabel 3.3 vat de varianten met betrekking tot de geohydrologische opzet samen voor zowel de Rijntakken als de Maas in Limburg.

Tabel 3.3. Verschillende geohydrologische varianten met betrekking tot depotlocatie en poriewatersnelheid.

Naam	Omschrijving
Rijn-varianten	
“Rijnwater+neerslag”	Rijnwater en neerslagwater met middelmatige doorlatendheid
“Neerslag”	Minder doorlatend en neerslagwater verticaal door depot
“Rijnwater”	Meer doorlatend en Rijnwater horizontaal door depot
Maas-varianten	
regenwater	Regenwater door depot als een 'slechtdoorlatend' eiland
formatiewater	Regionaal grondwater ('formatiewater') horizontaal door 'goeddoorlatend' depot

3.2.2 Verontreinigingstoestand depot

In een depot wordt dekgrond gestort. Dit bestaat grofweg uit de bovenste twee meter grond, afgegraven in de uiterwaarden langs Maas- en Rijnakken. Rijkswaterstaat heeft de verontreinigingssituatie van deze dekgronden laten onderzoeken (Hoogvliet en Rang, 2000a en 2000b; Hin et al., 2001). De resultaten van deze onderzoeken zijn beschreven in Hoofdstuk 2.

Voor de transportberekeningen van verontreinigingen vanuit het depot is uitgegaan van een homogene menging van de depotsamenstelling. De bijdrage van de verschillende verontreinigingszones (zie vorige Hoofdstuk) aan de samenstelling van het depot kan hierbij variëren. In overeenstemming met de aanpak voor de autonome situatie (hoofdstuk 2) is voor de Rijnakken uitgegaan van de variant 'evenredige verdeling van verontreinigingszones'. Andere varianten zijn niet beschouwd omdat deze verschillen niet groot zijn (verg. Tabel 2.9) ten opzichte van verschillen in biogeochemische uitgangspunten. Voor de Maas is uitgegaan van de eigenlijke verdeling van de zones zoals die opgesteld is door Hoogvliet en Rang, en homogene menging van de grond in het depot. Het eerste is in lijn met de stoffluxberekeningen voor de autonome situatie. Als engineering-variant is daarnaast voor de Maas-situatie ook een situatie beschouwd met schone grond die stroomopwaarts ligt ten opzichte van de 'vieze' grond (zie verder paragraaf 3.4.2).

Er wordt geen rekening gehouden met de eventuele aanwezigheid van stoorground en restspecie in de berging. Het effect van de aanwezigheid van schone stoorground en restspecie in het depot is verlaging van de verontreinigingsgehalten en enige afzwakking van de stoffluxen en -vrachten.

3.2.3 Water- en grondsamenstelling

Tabel 3.4 toont de watersamenstelling van de verschillende watertypen waarmee de transportberekeningen zijn uitgevoerd. De eerste vier kolommen (Neerslag, Rijn, Maas en Formatie van Beegden) geven water aan dat in het depot stroomt. De laatste kolom geeft de samenstelling van het water in de uiterwaard, waarmee de uitwisselcomplexen in het depot in evenwicht zijn, vlak na de stort, voordat intreding van andere watertypen plaatsvindt.

Tabel 3.4. Watersamenstelling (in mg/l, m.u.v. pH) voor transportberekeningen.

Component	Neerslag ¹	Rijn ² (rivier)	Maas ² (rivier)	Formatie van Beegden ¹	Uiterwaard ³ (Rijn en Maas)
pH	5.4	7.7	7.8	6.5	6.9
Chloride	0.96	94.9	29.0	39.5	28.6
Sulfaat	2.4	69.2	33.7	89.6	78.7
Alkaliteit	0.0034	215	414	14.0	263
Calcium	0.281	79.3	67.8	82.0	72.7
Magnesium	0.097	12.5	6.86	7.9	5.1
Natrium	0.552	57.5	27.5	21.0	5.9
Kalium	0.117	4.89	3.71	3.3	0.500
Zink	0.011	0.020	0.021	0.0095	0.00134
Koper	0.0022	0.0052	0.0034	0.005	0.00071
IJzer	0.0279	0.1	0.1	0.1	0.1

- 1 Gebaseerd op de Leidraad voor modellering van dekgronddepots (Van der Grift & Griffioen, 2005);
- 2 Gebaseerd op gegevens uit database Ministerie van Verkeer en Waterstaat (<http://ds122.xs4all.nl/waterstat/applicatie/wsInetApp.asp>);
- 3 Gebaseerd op de grondwaterkwaliteitsmetingen in uiterwaarden bij Margharen (Van der Grift & Broers, 2005).

De grondsamenstelling is afgeleid door het gewogen gemiddelde te berekenen van de hoeveelheden reactieve bestanddelen (kalk, Fe-oxide en lutum) per bodemhorizont. De bodemtypen die beschouwd zijn, zijn de kalkhoudende Rd90A en kalkloze Rd90C voor respectievelijk de Rijn en de Maas (verg. Hoofdstuk 2). Tabel 3.5 geeft de gehalten voor de Maas en de Rijntakken op gewichtsbasis droge grond.

Tabel 3.5. Gehalte (in gewichtsprocent) aan reactieve bestanddelen voor grond in een depot.

Bestanddeel	Rijn (Rd90A)	Maas (Rd90C)
lutum	12.1	11.6
kalk	3.7	0
organisch materiaal (humus)	1.4	1.3
Fe als Fe-oxide	1.5	1.2

3.3 Chemische modeluitgangspunten voor uitspoeling sporenelementen

Modellering van het transport van sporenelementen vanuit het dekgronddepot is uitgevoerd met behulp van het programma PHREEQC. Evenals in de modellering van de huidige situatie (hoofdstuk 2) is gerekend met de stoffen Zn, Cu, Cd, As en Cr. De volgende chemische processen zijn in het model meegenomen:

1. Sorptie: kationuitwisseling en oppervlaktecomplexatie;
2. Redoxprocessen van zowel de redoxgevoelige sporenelementen As en Cr als ook de macrocomponenten Fe-oxides en de koolstof-houdende componenten (organisch materiaal, carbonaat en methaan);
3. Oplossing en neerslag van mineralen.

Hiernaast is rekening gehouden met complexatie in oplossing.

Sorptie: kation-uitwisseling en oppervlaktecomplexatie

In het model is rekening gehouden met sorptie van sporenelementen aan lutum, bulk organisch materiaal (OM) en ijzerhydroxides. In omstandigheden zonder sulfides overheersen sorptieprocessen in het bepalen van de verspreiding van sporenelementen, zolang de concentraties niet dusdanig hoog zijn dat neerslag van carbonaten of oxides optreedt.

Ten eerste is kation-uitwisseling van sporenmatalen aan lutum mogelijk. Er is uitgegaan van een kationuitwisselcapaciteit van 30 meq/100g lutum (Appelo en Postma, 1996). Chroom komt in gereduceerde toestand voor als Cr^{3+} en zal dan als kation geadsorbeerd worden. Er zijn ons geen selectiviteitscoëfficiënten bekend voor Cr^{3+} aan kleimineralen en aangenomen is dat de selectiviteitscoëfficiënt gelijk is aan die voor Al^{3+} .

Daarnaast heeft OM in de vorm van humus- en fulvuszuren het vermogen om pH-afhankelijk sporenmatalen te adsorberen. Door H^+ -dissociatie van de functionele

groepen van de zuren, neemt de sorptiecapaciteit voor sporenelementen toe met toenemende pH: bij pH 4 is de sorptie minimaal en bij alkalische pH maximaal. De kationuitwisselcapaciteit van OM is uitgerekend op basis van de sorptiecapaciteit van organische stof (C) van 300 meq/100g droog koolstof (Appelo en Postma, 1996). Sorptie aan OM is gemodelleerd als kation-uitwisselingsproces. De OM-uitwisselcapaciteit is verdeeld over twee uitwisselaars: met de eerste vindt de pH-buffering in het pH-traject 4 tot en met 6 plaats, terwijl de tweede loopt van pH 6 tot en met 8. De selectiviteitscoëfficiënten tussen de hoofdmetalen (Ca, Mg, Na en K) en sporenelementen onderling zijn afgeleid van Smidsrød en Painter (1984). Voor Cd^{2+} is hierbij aangenomen dat de selectiviteit gelijk is aan die van Zn^{2+} en voor Cr^{3+} is aangenomen dat de selectiviteit gelijk is aan die van Cu^{2+} . Uit selectiviteitssequenties is namelijk bekend dat de selectiviteit voor Cd, Zn en Ni ongeveer gelijk is en die van Cr(III), Cu, Al en Fe(III) ook (Tipping, 1998; Milne et al., 2003). Deze modelopzet is een vereenvoudiging van het proces ten opzichte van oppervlakte-complexatiemodellen (zoals Tipping's Type VI model, het SHM model of het NICA-DONNAN model; Tipping, 1998; Milne et al., 2001, 2003; Gustafsson, 2001; Gustafsson & Van Schaik, 2003). De veronderstelling is echter dat de onzekerheid in procesparameters zoals afbraakconstante van OM en optredende biogeochemische processen groter is dan het verschil tussen een optimaal modelconcept en een suboptimaal concept. Bovendien moet bedacht worden dat modelberekeningen met optimale modelconcepten ook niet in staat zijn om veldwaarnemingen van verontreiniging van uiterwaarden met sporenelementen binnen een factor 3 te reproduceren (Schroder, 2005).

Evenals lutum en organisch materiaal hebben ook oxides het vermogen om pH-afhankelijk sporenelementen te adsorberen. Ook hiervoor geldt dat de sorptie van metalen sterk toeneemt bij toenemende pH. Ferrihydriet (amorf Fe-hydroxide) is als fase voor Fe-oxide genomen. Het gehalte ferrihydriet is gelijk gesteld aan het gehalte dithioniet-extraheerbaar Fe, zoals dat gerapporteerd wordt bij de bodemkarakterisatie (De Vries, 1992; verg. Tabel 3.5). Het diffuse dubbellaag model van Dzombak & Morel (1990) met de bijbehorende bindingsconstanten, is gebruikt voor oppervlakte-complexatie aan ferrihydriet. De intrinsieke sorptiecapaciteit is gesteld op 0.2 mol sites/mol Fe voor de zogenaamde weak sites en 0.005 mol sites/mol Fe voor de strong sites en het specifieke oppervlak is gesteld op 600 m²/g (Dzombak & Morel, 1990). De zware metalen adsorberen aan beide sites terwijl oxyanionen (incl. arsenaat, arseniet en chromaat) alleen aan de weak sites adsorberen.

Afbraak van bulk organisch materiaal

Het primaire biogeochemische proces dat zal spelen na het onder water bergen van bodemmateriaal in depots, is afbraak van het jonge organisch materiaal (OM). Gelet op het feit dat het depot grondwaterverzadigd is (tenminste voor het grootste gedeelte) en daarmee afgesloten is van lucht, gaat het hier om een afbraakreactie onder zuurstofloze condities. Deze afbraak is de motor achter allerlei redoxprocessen die in het depot zullen plaatsvinden. De afbraakconstante van het jonge OM is geschat op basis van de inventarisatie van afbraaksnelheden voor verschillende geologische milieus zoals opgezet door Van der Grift & Griffioen (2005): OM in 100-1000 jaar oude sedimenten kent een afbraaksnelheid van ruim 1 tot 250 mmol C/(l.jaar) met een log-normaal verdeling. Als uitgangswaarde is een 1^e-orde afbraaksnelheid van 1,3e-3 jaar⁻¹ gesteld met de bijbehorende halfwaardetijd van 523 jaar. De initiële afbraaksnelheid van OM in depot is hiermee 3.3 mmol/(l.jaar) voor het gehalte humus in grond. Dit is een lage waarde voor de anaerobe afbraak van vers organisch materiaal en verdisconteert de

verwachte afname in reactiviteit naarmate meer OM is verdwenen. De samenstelling van OM is verondersteld als bulkmateriaal van CH_2O , waardoor geen rekening wordt gehouden met organisch gebonden N, PO_4 en S, en het vrijkomen van de nutriënten NH_4 en PO_4 .

Griffioen et al. (2004) hebben in anaerobe lab-experimenten met bodemmonsters van zure zandgronden vastgesteld dat 10 % van OM binnen zes weken afgebroken wordt. Deze lab-experimenten mogen niet direct doorvertaald worden naar het veld, en het is een open vraag welke fractie gemakkelijk afbreekbaar is onder anaerobe omstandigheden en hoe snel. Ook is de vraag in hoeverre remming van de afbraaksnelheid optreedt door methaanophoping. Dat tientallen procenten van het OM binnen ongeveer 100 jaar zullen verdwijnen wordt zonder meer waarschijnlijk geacht. Afbraak is gemodelleerd als eerste-orde kinetische reactie van OM.

Oplossing en neerslag van mineralen

Neerslagreacties verwijderen een stof uit het water. In de transportmodellering is rekening gehouden met het neerslaan van carbonaten, sulfides en oxides als oververzadiging met het betreffende mineraal optreedt (Tabel 3.6). In geval van calciet is thermodynamisch evenwicht aangenomen: bij oververzadiging treedt neerslag op, maar bij onderverzadiging kan ook calciet oplossen, afhankelijk van het kalkgehalte van de grond. In Rijn-uiteerwaarden bleek dat deze kalkvoorraad niet opdraakte binnen de simulatieperiode, zodat sprake is van continue calcietverzadiging. Voor de Maas-variant (zie verderop) is uitgegaan van kalkloze grond waarbij geen oplossing, maar alleen neerslag van kalk kan optreden bij oververzadiging met calciet. Voor evenwicht met ferrihydriet geldt hetzelfde als voor evenwicht met calciet: bij oververzadiging treedt neerslag op en zolang ferrihydriet aanwezig is kan het ook oplossen.

Tabel 3.6. Mineralen waarvoor aannames zijn gemaakt m.b.t. oplos/neerslagreacties.

Metaal	Mineraal
Ca	Calciet, CaCO_3
Fe	Ferrihydriet, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$; Sideriet, FeCO_3 ; Magnetiet, Fe_3O_4 ; Pyriet, FeS_2 ; Goethiet, FeOOH
Cd	$\text{Cd}(\text{OH})_2$; Otaviet, CdCO_3 ; CdSiO_3 ; CdSO_4
Cu	CuCO_3 ; Cupriet, Cu_2O ; $\text{Cu}(\text{OH})_2$; Malachiet, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; Azuriet, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$; Tenoriet, CuO ; Covelliet, CuS
Zn	$\text{Zn}(\text{OH})_2$; Smithsoniet, ZnCO_3 ; Sphaleriet, ZnS
As	geen
Cr	Eskolaiet, Cr_2O_3 ; chromiet, FeCr_2O_4

Het is bekend dat arseen in sulfide-mineralen voorkomt (Smedley & Kinniburgh, 2002; Wolthers, 2003). Er is echter geen oplosbaarheidsproduct voor arsenopyriet bekend in geochemische databases, zodat neerslag/oplossing van dit mineraal ook niet beschouwd kan worden als sulfide-vorming op zou treden. Wel kan in principe adsorptie van arsenaat en arseniet aan amorf Fe-monosulfide (disordered mackinawite) beschouwd worden als sink van As met sulfide (Wolthers, 2003).

Chroom(VI)-mineralen zijn goed oplosbaar en controle van oplosbaarheid van CrO_4 door Cr(III)-oxides wordt onwaarschijnlijk geacht (Richard & Bourg, 1991). Onder reducerende omstandigheden kan Cr(III) wel beperkt worden door oplosbaarheidsreacties. Eskolaiet en chromiet zijn mogelijke controlerende mineralen naast of $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

of een mengfase van amorf Fe(III), Cr(III)-hydroxide, of Cr(OH)₃ zou alleen een rol spelen in Fe-vrije oplossingen, waarvan bij reducerend oplossen van Fe-oxides zeker geen sprake van is. In de modellering zijn eskolaïet en chromiet als mogelijk controlerende vaste fasen meegenomen.

Reductie van arsenaat en chromaat

Arseen en chroom zijn redoxgevoelige elementen in water. De belangrijkste redoxspecies van arseen in natuurlijk water zijn arsenaat (As(V)O₄³⁻) en arseniet (As(III)O₃³⁻). Daarnaast kan arseen ook voorkomen als As³⁻ en As⁰, maar dan zit het in vaste fasen gebonden. Er is algemeen bewijs dat arseen vrijkomt bij de reductie van sedimenten (Smedley & Kinniburgh, 2002) met het reducerend oplossen van Fe-oxhydroxides. Het is hierbij niet altijd duidelijk of arseen eerst vrijkomt als arsenaat en dan in oplossing gereduceerd wordt naar arseniet of dat geadsorbeerd arseen een redoxtransformatie ondergaat van arsenaat naar arseniet en desorbeert als Fe-hydroxide reducerend oplost. Het is daarnaast wel duidelijk dat arsenaat sterker aan Fe-oxide adsorbeert dan arseniet bij gelijke condities in pH en As-concentratie. Cherry et al. (1979) hebben gesteld dat het arsenaat/arseniet redoxkoppel zich niet gedraagt als een ideaal redoxkoppel op de korte tijdschaal (binnen uren tot dagen), maar wel op een tijdschaal van jaren en langer. Onder een ideaal redoxkoppel wordt hierbij verstaan een redoxkoppel waarvan de toestand in thermodynamisch evenwicht is met de algemene redoxcondities van het water. In de huidige studie is de tijdschaal van interesse jaren tot 1000 jaar. Rochette et al. (2002) hebben ook waargenomen dat reductie van arsenaat met opgelost sulfide sterk pH-afhankelijk is, maar in algemene zin wel als snel aange-merkt kan worden. De aanname is daarom gerechtvaardigd dat het arsenaat/arseniet koppel zich als ideaal redoxkoppel gedraagt.

Voor chroom zijn de belangrijkste redoxspecies chromaat (Cr(VI)O₄) en Cr³⁺. Reductie van chromaat door Fe²⁺ kan als evenwichtsproces gemodelleerd worden want de reactie is zeer snel: tijdsintervallen in de orde van minuten zijn waargenomen (Richards & Bourg, 1991; Palmer & Puls, 1994). Chromaat kan ook goed door organisch materiaal gereduceerd worden, wat verder bevestigt dat reductie van Cr als evenwichtsreactie gemodelleerd kan worden (Kozuh et al., 2000).

3.4 Geochemische scenario's voor uitspoeling van sporenelementen

3.4.1 Basisscenario's

Op biogeochemisch gebied is als basisscenario het meest waarschijnlijke reactiescenario gekozen (Tabel 3.7). Daarin is neerslag mogelijk van de carbonaten, sulfides en oxides uit Tabel 3.6, met uitzondering van het mineraal cupriet (Cu₂O).

Er zijn twee biogeochemische basisscenario onderscheiden voor de verschillende geohydrologische varianten:

Basisscenario magnetiet: scenario waarbij het mineraal magnetiet kan neerslaan;
Basisscenario sideriet: scenario waarbij geen magnetietneerslag mogelijk is. In dit geval slaat het mineraal sideriet neer bij reducerend oplossen van ferrihydriet.

De reden om deze twee scenario's als basis te nemen is, dat de literatuur aangeeft dat bij reducerend oplossen van ferrihydriet zowel magnetiet als sideriet kan neerslaan

(Lovley, 1990; Fredrickson et al., 1998). De kinetiek van deze neerslagreacties is onder andere afhankelijk van de aanwezigheid van anionen als bicarbonaat. Beide scenario's zijn naast elkaar gezet omdat niet goed aangegeven kan worden welk scenario de voorkeur geniet.

3.4.2 Overige scenario's

Variërend op de twee biogeochemische basisscenario's is een gevoeligheidsanalyse uitgevoerd op de modeluitkomsten. Hiervoor is gekeken naar het optreden van verschillende chemische processen, zoals oplossing en neerslag van mineralen en degradatiesnelheden van OM. Dit levert een aantal scenario's op voor depots langs de Rijn (Tabel 3.7). De gevoeligheidsscenario's zijn altijd uitgewerkt voor de geohydrologische Rijn-variant 'rivierwater' en met de mogelijkheid van sideriet- of magnetietneerslag.

Tabel 3.7. Verschillende modelscenario's met betrekking tot biogeochemische uitgangspunten voor de gevoeligheidsanalyse. Koper wordt verondersteld niet redoxgevoelig te zijn, behalve in de scenario's waar aangegeven.

Soort scenario	Omschrijving
Basisscenario "magnetiet"	Neerslag bij oververzadiging van carbonaten, oxides en sulfides
Basisscenario "sideriet"	Neerslag bij oververzadiging van carbonaten, oxides en sulfides, maar geen neerslag van magnetiet of andere Fe-oxyhydroxides dan ferrihydriet mogelijk
Alleen Ca- en Fe-houdende mineralen	Geen neerslag van mineralen met sporenelementen, ofwel alleen oplos/neerslagreacties met calciet, ferrihydriet en verder sideriet of magnetiet
Koper redoxgevoelig/ cupriet neerslag	Cu redoxgevoelig en neerslag bij oververzadiging van carbonaten, oxides en sulfides inclusief cupriet, Cu(I)O
Koper redoxgevoelig/ geen cuprietneerslag	Cu redoxgevoelig en neerslag bij oververzadiging van carbonaten, oxides en sulfides exclusief cupriet
Degradatie OM; magnetiet- en sideriet-situatie	Degradatieconstante 100x zo klein Degradatieconstante 10x zo groot
Goethiet/magnetiet met en zonder neerslag van mineralen met sporenelementen.	Initieel is goethiet i.p.v. amorf ferrihydriet aanwezig. Het gevolg is een lagere intrinsieke sorptiecapaciteit en andere omzetting naar magnetiet

Naast de basisscenario's en de gevoeligheidsanalyses is ook gekeken hoe de stofflux verandert als engineering-ingrepen worden geëffectueerd, of het depot een andere opbouw dan volledig gemengde grond kent. Tabel 3.8 geeft de drie zogenaamde engineering-varianten die uitgewerkt zijn. De berekeningen in deze varianten zijn altijd uitgevoerd voor een situatie met secundaire neerslag van sideriet dan wel magnetiet en alleen voor de geohydrologische variant van Maas-grondwater, ofwel horizontale stroming van grondwater door een Maas-depot.

Bij de variant gips-toevoeging⁴ moet uitgegaan worden van secundaire neerslag van sporenelementen, want de vraagstelling richt zich op de rol van vastlegging van sporenelementen als sulfide. Gips is een goed oplosbaar mineraal en opgelost sulfaat fungeert als oxidator van OM met als secundaire reactie neerslag van sulfide-mineralen. Een tekort aan sulfaat voor sulfidevorming wordt dus met toevoeging van gips opgeheven. De twee basisscenario's sideriet en magnetiet dienen daarom als vergelijkings situatie.

De sliblaag-variant stelt dat er een sliblaag aanwezig is, hetzij als isolerende laag aangebracht bij het aanleggen van het depot of van nature in bijv. een bestaande grindwinplas. Het slib fungeert als mogelijk extra sorbent voordat de sporenelementen uitspoelen naar het omringende grondwatermilieu. In dit scenario is geen rekening gehouden met neerslag van mineralen anders dan calcië, sideriet of magnetiet, om het effect van de sliblaag maximaal vast te kunnen stellen. De resultaten moeten dus vergeleken worden met de scenario's 'geen neerslag sporenelementen'.

Voor de variant schoon/vies is een onderscheid gemaakt tussen de grond van de oever- en geulzone als meer verontreinigd en de terrassen A, B en C als minder verontreinigd. De verhouding tussen deze twee is 4 op 21. De meer schone grond ligt stroomafwaarts van de meer verontreinigde grond en fungeert als bufferzone alvorens sporenelementen eventueel uitspoelen. De berekening in deze variant zijn uitgevoerd met de opzet volgens de twee biogeochemische basisscenario's. De twee basisscenario's sideriet en magnetiet dienen daarom als vergelijkings situatie.

Tabel 3.8. Engineering scenario's met betrekking tot biogeochemische uitgangspunten. voor de geohydrologische variant Maas-grondwater.

Soort scenario	Omschrijving
Gips-toevoeging	Toevoeging van 1% gips aan grond, om sulfidevorming te bevorderen met vastlegging van sporenelementen.
Sliblaag	Aan het einde van de stroombaan is een sliblaag met tien keer zo veel organisch materiaal en lutum.
Schoon/vies	Opbouw van depot waarbij de meer schone grond zich stroomafwaarts bevindt van de meer verontreinigde grond.

3.5 Transportberekeningen voor PAK-verbindingen

3.5.1 Transportvergelijking

Zoals in paragraaf 3.2.2 beschreven, wordt voor uitspoeling uit het depot uitgegaan van dekgrond uit de uiterwaarden, die zowel over de afgegraven diepte als tussen de verontreinigingszones is gemengd. Voor het berekenen van transport van PAK's in een homogene ondergrond kunnen analytische oplossingen gebruikt worden, waarbij onderscheid moet worden gemaakt tussen een situatie met en zonder eerste-orde afbraak. Het zijn oplossingen die geldig zijn bij een homogeen systeem, een initiële concentratie die overal hetzelfde is en infiltratie van water met continue concentratie, zoals hier ook verondersteld.

⁴ Een mogelijk praktisch bezwaar van de gipsvariant is dat het gips bij het storten wordt toegevoegd en dat dit zal leiden tot een hoge SO₄ concentratie in het stortwater. Afhankelijk van de verbinding tussen het depot en de rivier treedt hierdoor een extra SO₄ belasting van de rivier op.

Er is voor gekozen om met eenvoudige analytische oplossingen te werken met lineaire sorptie. Fundamenteel onderzoek geeft steeds meer aan dat bij hydrofobe sorptie van organische microverontreinigingen onderscheid gemaakt moet worden tussen verschillende soorten materiaal. Daarnaast speelt trage diffusie-gecontroleerde redistributie tussen verschillende sorptielocaties, zeker in het stadium van netto desorptie. Parametrisering van zo'n benadering op veldschaal is nog niet algemeen geaccepteerd en hier is geen poging ondernomen om een transportmodel op te zetten dat met deze fenomenen rekening houdt.

Voor advection/dispersief transport van PAK zonder eerste-orde afbraak geldt de volgende vergelijking:

$$c(x, t) = c_0 + \frac{c_{in} - c_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{Rx - vt}{2\sqrt{RDt}} \right) + \exp \left(\frac{vx}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{Rx + vt}{2\sqrt{RDT}} \right) \right]$$

waarin:

- c = concentratie
- x = afstand vanaf instroomkant
- t = tijd
- c₀ = initiële concentratie in het grondwater
- c_{in} = concentratie in de instromende oplossing
- R = retardatie factor (= 1 + distributiecoëfficiënt)
- D = dispersiecoëfficiënt
- v = gemiddelde poriewatersnelheid

Voor advection/dispersief transport van PAK met eerste-orde afbraak geldt de volgende vergelijking:

$$c(x, t) = c_0 A(x, t) + c_{in} B(x, t)$$

met

$$A(x, t) = \exp \left(-\frac{\lambda t}{R} \right) \left[1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{Rx - vt}{2\sqrt{RDt}} \right) - \frac{1}{2} \exp \left(\frac{vx}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{Rx + vt}{2\sqrt{RDT}} \right) \right]$$

$$B(x, t) = \frac{1}{2} \left[\exp \left(\frac{(v-u)x}{2D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{Rx - ut}{2\sqrt{RDt}} \right) + \exp \left(\frac{(v+u)x}{2D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{Rx + ut}{2\sqrt{RDT}} \right) \right]$$

en

$$u = \sqrt{v^2 + 4\lambda D}$$

waarbij:

- λ = eerste-orde afbraakconstante

Merk op dat beide vergelijkingen eenvoudiger worden als c_{in} gelijk is aan 0. Zo valt in de vergelijking met afbraak de functie B(x,t) weg.

De PAK-gehalten in de grond zijn bepaald door de grond proportioneel te mengen per zone en over de diepte van 2 meter. Voor sorptie zijn dezelfde waarden voor K_{oc}

aangehouden als voor de HYDRUS-berekeningen en het gehalte organisch materiaal als sorbent is ook bepaald door proportioneel te mengen.

3.5.2 *Afbraak van PAK*

PAK's zijn potentieel afbreekbaar onder anaerobe condities, zoals die zullen heersen in depot. Voor afbraak van PAK geldt echter dat de meest waarschijnlijke waarde voor afbraak gelijk is aan 0, ofwel geen afbraak (US-EPA, 1999; Christensen et al., 2002). De U.S. Environmental Protection Agency heeft in haar richtlijn voor het uitvoeren van verspreidingsberekeningen een 'meest waarschijnlijke' eerste-orde afbraakcoëfficiënt voor naftaleen onder anaërobe condities opgenomen van $0,0 \text{ (dag}^{-1}\text{)}$, samen met een maximum van $0,03 \text{ dag}^{-1}$ en een standaarddeviatie van $0,00791 \text{ dag}^{-1}$. Deze getallen zijn gebaseerd op 18 veld- en laboratoriumstudies onder verschillende temperatuur, redox en pH condities.

Uitgaande van de standaarddeviatie hebben we te maken met een halfwaardetijd van 88 dagen. Dit is een spectaculair hoge waarde: binnen een jaar zou de concentratie ruim 16 keer gedaald zijn en dit is niet in lijn met de vele veldwaarnemingen van PAK-verontreiniging (incl. naftaleen) in bodems, anaeroob of aeroob. Het hanteren van deze waarde betekent statistisch gezien dat 84% van de gevallen ($50\% + 1$ standaard afwijking van 34%) een degradatieconstante kent kleiner of gelijk aan deze waarde en 16% een hogere degradatieconstante kent. In principe is het mogelijk dat 16% van de verontreinigingsgevallen met PAK een zeer hoge afbraakconstante kent en niet waargenomen wordt of kan worden, doordat de verontreiniging snel verdwenen is. Dit betekent vervolgens dat de rest, die wel waargenomen wordt, een lage degradatiesnelheid kent.

Praktisch gezien is elke aanname omtrent anaerobe afbraak van PAK arbitrair. Toch moet onderkend worden dat PAK's potentieel afbreekbaar zijn. Daarom is verkend wat het effect van PAK-afbraak is op de stofflux bij een halfwaardetijd die niet buiten de tijdschaal van 1000 jaar ligt of dusdanig snel is dat de PAK binnen korte tijd verdwenen is. Als halfwaardetijd onder anaerobe condities in depot is dientengevolge 200 jaar gekozen, ofwel tien keer de waarde die voor aerobe afbraak is gehanteerd. Het is immers algemeen geaccepteerd dat anaerobe afbraak wezenlijk trager is dan aerobe afbraak. Daarnaast is ook algemeen geaccepteerd dat hoe meer aromatische ringen, hoe moeilijker afbreekbaar, aeroob of anaeroob, de PAK-verbinding. De waarde van 200 jaar geldt voor PAK in oplossing en geadsorbeerde PAK. Als aangenomen wordt dat geadsorbeerde PAK niet afbreekbaar is, dan moet de degradatieconstante voor opgelost PAK hierop aangepast worden door de degradatieconstante te vermenigvuldigen met de retardatiefactor. Deze verschilt weer per PAK-verbinding, evenredig met het verschil in K_{oc} .

4 Uitspoeling bij berging in depot: sporenelementen

4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk bespreken we de resultaten van de PHREEQC-berekeningen. Tabel 4.1 geeft een overzicht van de verschillende modelexercities als combinatie van de geohydrologische varianten en de geochemische scenario's. Deze tabel combineert de geohydrologische varianten volgens Tabel 3.3 met de geochemische scenario's volgens Tabel 3.7.

Tabel 4.1. Overzicht van de modelexercities die gemaakt zijn voor reactief transport van sporenelementen in dekgronddepots.

infiltrerend water:	Rijn	regen	regen	Rijn	grondwater	regen
relatieve doorlatendheid:	middelmatig		laag	hoog	hoog	laag
	situatie Rijntakken			situatie Maas		
basisscenario magnetiet	x	x	x	x	x	x
basisscenario sideriet	x	x	x	x		x
magnetiet - alleen CaFe-mineralen	x	x	x	x	x	x
sideriet - alleen CaFe mineralen	x	x	x	x	x	x
100 x lagere afbraaksnelheid/ basisscenario magnetiet	x	x	x	x	x	x
100 x lagere afbraaksnelheid/ basisscenario sideriet	x	x	x	x	x	x
10 x hogere afbraaksnelheid/ basisscenario magnetiet	x	x				
10 x hogere afbraaksnelheid/ basisscenario sideriet	x	x				
goethiet/magnetiet	x					
goethiet/magnetiet - alleen CaFe- mineralen	x					
Cu redoxgevoelig en geen cuprietneerslag / basisscenario's magnetiet en sideriet	x					
Cu redoxgevoelig met cupriet neerslag / basisscenario's magnetiet en sideriet	x					
	engineering scenario's					
toevoeging gips / basisscenario's magnetiet en sideriet					x	
met sliblaag / alleen CaFe- mineralen met magnetiet of sideriet					x	
schoon/vies / basisscenario's magnetiet en sideriet					x	

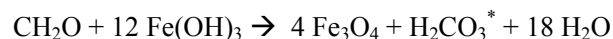
Om een beeld te krijgen van de optredende chemische processen bespreken we eerst de twee biogeochemische basisscenario's (magnetiet en sideriet) zoals doorgerekend met een middelmatige doorlatendheid langs een stroombaan van Rijnwater door het depot. De resultaten worden voor twee plaatsen *in* het depot besproken: 25,2 meter na infiltratie in het depot en 109,2 meter na infiltratie in het depot. Vervolgens bespreken we de verschillen tussen uitkomsten van de basisscenario's en die van de andere scenario's voor de Rijn-varianten. Vervolgens worden de resultaten voor de twee basisscenario's in de twee geohydrologische varianten van de Maas besproken, met aandacht voor de verschillen tussen Maas en Rijn. Tussendoor wordt het al dan niet optreden van immobilisatie van sporenelementen door sulfidevorming geëvalueerd (par. 4.4).

In paragraaf 4.6 worden de resultaten met betrekking tot stoffluxen en vrachten *uit* het depot gepresenteerd voor de diverse scenario's. Als er verschillen in stroombaanlengte zijn tussen instroom- en uitstroomzijde, is hiervoor de concentratie per stroombaan vermenigvuldigd met de bijbehorende waterflux, zoals beschreven in paragraaf 3.4.1. Dit geeft de gemiddelde stofflux en vracht uit het depot. De verschillende scenario's worden vergeleken met de huidige uitspoeling volgens de autonome situatie, zoals beschreven in hoofdstuk 2. Tenslotte worden voor de geohydrologische variant van stroming van formatiewater door een Maas-depot drie zogenaamde engineering-varianten gepresenteerd. Deze engineering-varianten adresseren additionele maatregelen bij de inrichting van een depot.

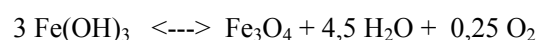
4.2 De twee biogeochemische basisscenario's

De resultaten van *Basisscenario Magnetiet*, waarbij neerslag van magnetiet optreedt zijn eerst weergegeven. Voor de eerste beschrijving van de optredende chemische processen wordt de situatie in de vijfde cel van 22,4 tot 28,0 meter vanaf de instroomrand van het depot beschouwd. Als we dit als de emissieconcentratie zien, hebben we dus te maken met een korte stroombaan door het depot; voor de emissie uit een lange stroombaan moeten we naar de modeluitkomsten van een cel kijken die verder stroomafwaarts ligt. We bekijken eerst de ontwikkeling van de macrogrondwatersamenstelling en de reactieve hoofdbestanddelen in Figuur 4.1. Vervolgens beschouwen we het concentratieverloop van deze sporenelementen (Fig. 4.2) en de adsorptie van de sporenelementen aan de verschillende uitwisselaars (Fig. 4.3).

Ferrihydriet gaat binnen 10 jaar van de invoerwaarde naar 0 en magnetiet vertoont een omgekeerd patroon. Dit is deels te wijten aan het reducerend oplossen van ferrihydriet in associatie met afbraak van OM, waarbij magnetiet als secundaire fase neerslaat:



De Fe-concentratie blijft laag door de beperkte oplosbaarheid van Fe-oxides. Er treedt onafhankelijk van de afbraak van OM ook een snelle transformatie van ferrihydriet naar magnetiet op, omdat magnetiet veel slechter oplosbaar is dan ferrihydriet. Dit is een bijzondere reactie want H₂O treedt op als reductor en opgelost zuurstof wordt geproduceerd naast een Fe(II)-houdend mineraal:



In Figuur 4.1 is te zien dat SO₄-reductie (rechtsonder) en methanogenese (rechtsmidden) optreden nadat ferrihydriet is uitgeput. De pH neemt toe van 6,0 naar

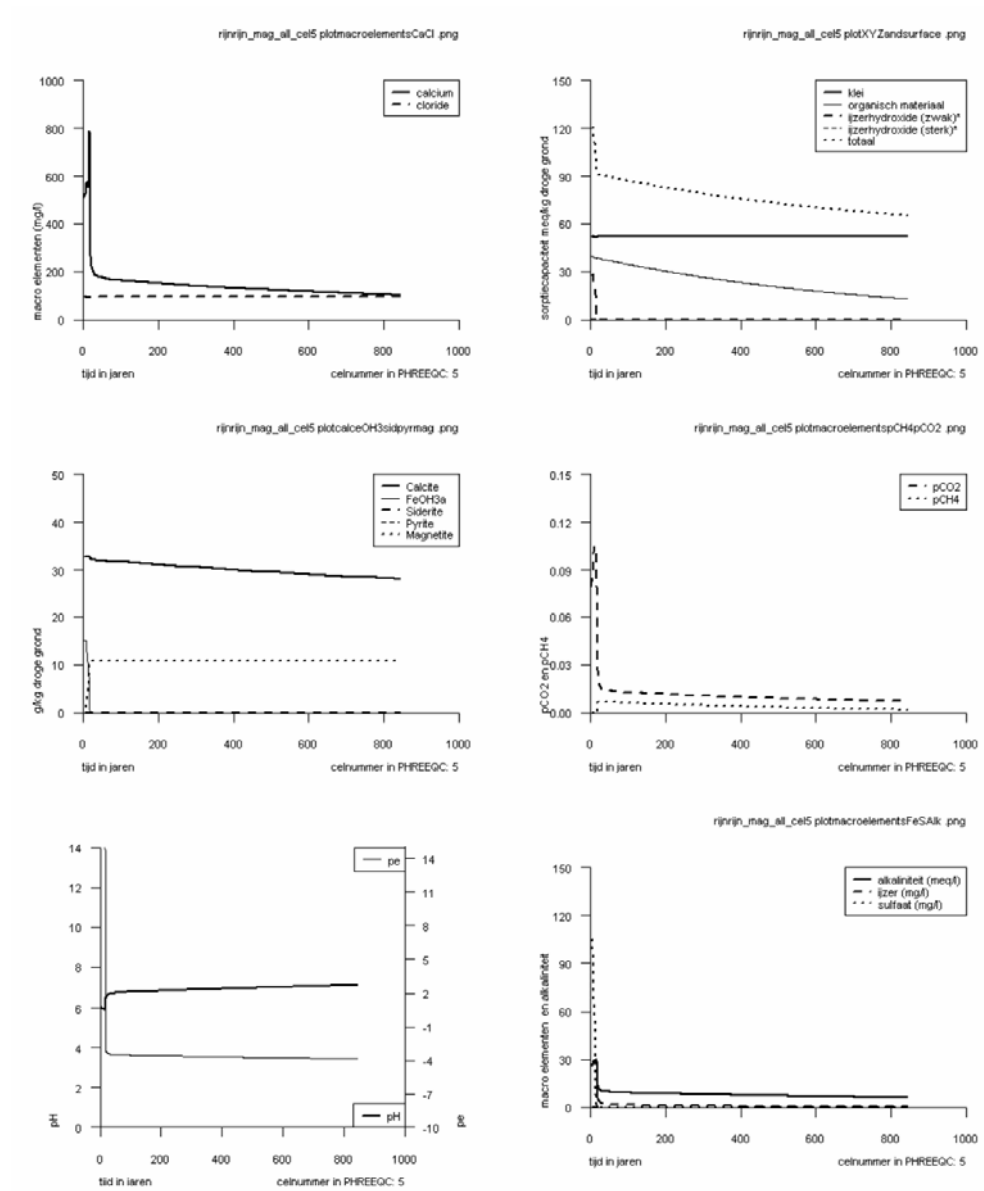
6,6 en hoger tijdens de simulatie. Calcium en alkaliniteit (HCO_3) reageren middels het calcieevenwicht op veranderingen in pH en productie van CO_2 door afbraak van OM. Het kalkgehalte neemt geleidelijk af.

Met de afbraak van OM en het oplossen van ferrihydriet verandert ook de sorptiecapaciteit van de grond: Figuur 4.1 toont rechtsboven de hoeveelheid adsorberend materiaal. Hierin is te zien dat de hoeveelheid lutum (X) in de tijd constant blijft, terwijl de hoeveelheid organisch materiaal (Y voor OM met H^+ -buffering tussen pH 4 en pH 6, en Z voor OM met H^+ -buffering tussen pH 6 en pH 8) geleidelijk afneemt in de tijd. We zien ook de sorptiecapaciteit van ijzerhydroxide (strong sites aangeduid als Hfo_s en weak sites als Hfo_w) afnemen: binnen 20 jaar is nagenoeg alle ijzerhydroxide en de bijbehorende sorptiecapaciteit, opgelost. Het sorptiecomplex van lutum is voornamelijk bezet met calcium (92% van de beschikbare sorptieplaatsen). Ook het sorptiecomplex van OM is voornamelijk bezet met calcium- en H^+ -ionen. Het sorptiecomplex van ijzerhydroxide is voornamelijk bezet met sporenelementen en HCO_3 en CO_3 . De hoeveelheid OM neemt bij de gehanteerde halfwaardetijd van 523 jaar in 50 jaar met ongeveer 5% af en raakt na meer dan 3000 jaar uitgeput. Merk op dat 12 mol ferrihydriet gebruikt wordt om 1 mol OM te oxideren bij reducerend oplossen van ferrihydriet naar magnetiet, want tweederde van de Fe(III) wordt weer als Fe(III) opgenomen in magnetiet en eenderde als gereduceerd Fe(II). In de sideriet-scenario's is dit 4 mol op 1 mol, zodat geconcludeerd kan worden dat in de magnetiet-varianten de voorraad ferrihydriet sneller verbruikt wordt. De stabilisatieomzetting van ferrihydriet naar magnetiet leidt tot een nog sneller verlies van ferrihydriet en de bijbehorende sorptiecapaciteit voor kationen en anionen.

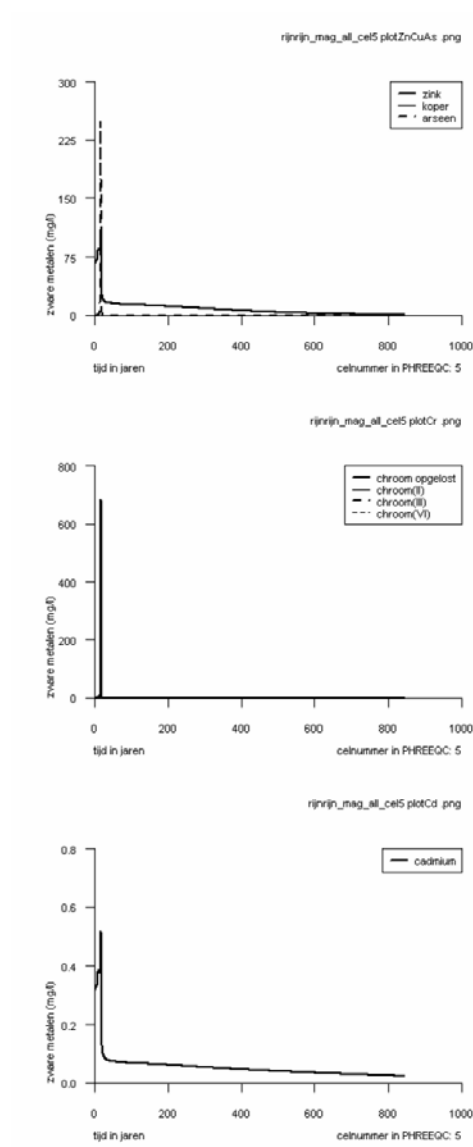
Figuur 4.2 geeft de doorbraakcurves, het verloop van de concentratie in de tijd op een vaste plaats, van de sporenelementen en Figuur 4.3 geeft de bijbehorende bezetting van de sorptiecomplexen. We zien dat de sporenelementen een scherpe desorptiepiek hebben na 20 jaar. De belangrijkste sorberende fase voor de sporenmetalen Cd, Zn en Cu is een deel van het OM en initieel is het ferrihydriet, maar die voorraad raakt snel uitgeput waarmee het als sorbent ook verdwijnt. Voor arsenaat en chromaat biedt alleen ferrihydriet sorptieplaatsen; bij reductie van chromaat naar Cr(III) kan Cr^{3+} aan OM of klei geadsorbeerd worden. De piekconcentraties hangen samen met de snelle transformatie van ferrihydriet naar magnetiet. Deze doet zich mogelijk in het veld niet zo snel voor (verg. de goethiet-scenario's). In veldsituaties komt ferrihydriet of de kristallijne variant goethiet in anaerobe milieus voor en transformatie naar magnetiet wordt waarschijnlijk kinetisch gehinderd. Het is daarom twijfelachtig of de vroege piekconcentraties zich ook in de praktijk zullen voordoen. Hier wordt opgemerkt dat we in alle varianten met ferrihydriet waarin neerslag van magnetiet bij oververzadiging mogelijk is, deze vroege piekconcentratie zien optreden.

De piek is ook het gevolg van de herverdeling van sporenelementen tijdens het storten: de menging van A-horizonten met veel humus en relatief hoge gehalten sporenelementen met B- en C-horizonten met minder humus en minder sporenelementen, leidt tot een herverdeling van de geadsorbeerde sporenelementen over de aanwezige sorptiematerialen. De fractie geadsorbeerd aan Fe-oxides is direct na het storten groter dan de fractie geadsorbeerd aan OM. Door het verdwijnen van ferrihydriet komt de geassocieerde hoeveelheid sporenelementen vrij en deze wordt deels gebufferd door readsorptie aan OM en verdwijnt deels in oplossing. Daarnaast komt er een forse hoeveelheid Ca vrij door extra oplossing van kalk tijdens de transformatie, die de sporenmetalen ook voor een deel van het sorbent afdrijft.

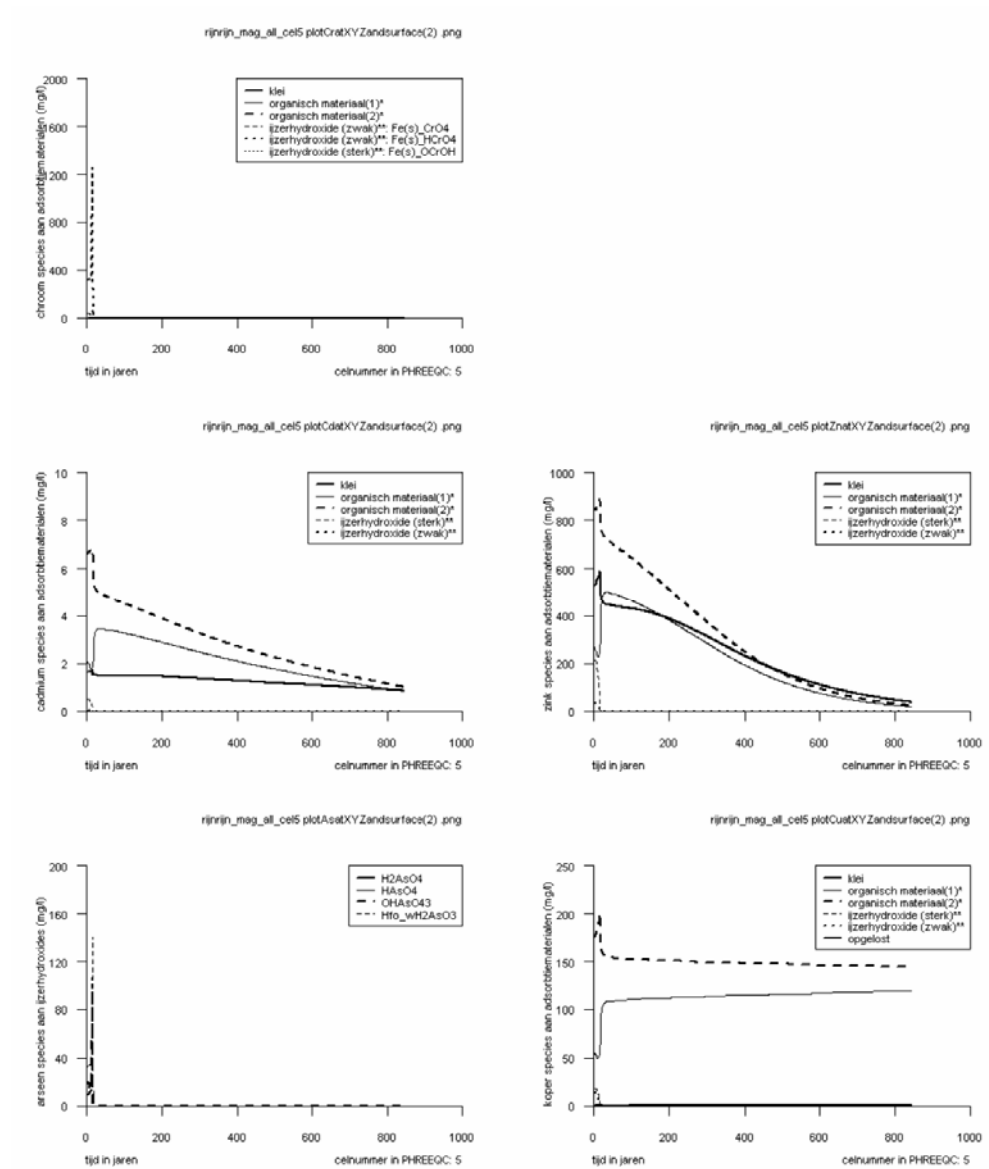
Een aanzienlijk deel van het aanwezige Cu slaat neer als covelliet (CuS) als sulfaat-reductie optreedt. Dit leidt tot meer permanente immobilisatie van een deel van het aanwezige Cu en is daarom gunstig met betrekking tot de belasting van het omringende grondwater. Dit treedt echter alleen in de eerste twee cellen tot 11,2 m in het depot op, waar opgelost sulfaat nog niet volledig is omgezet naar sulfide.



Figuur 4.1. Verandering van de hoofdgrondwatersamenstelling, mineralen en de hoeveelheid sorptiemateriaal in de tijd in cel 5 (op 22,4 tot 28 meter) voor het basisscenario magnetiet.



Figuur 4.2. Concentratieverloop van zware metalen in cel 5 (op 22,4 tot 28 meter) voor het basisscenario magnetiet.

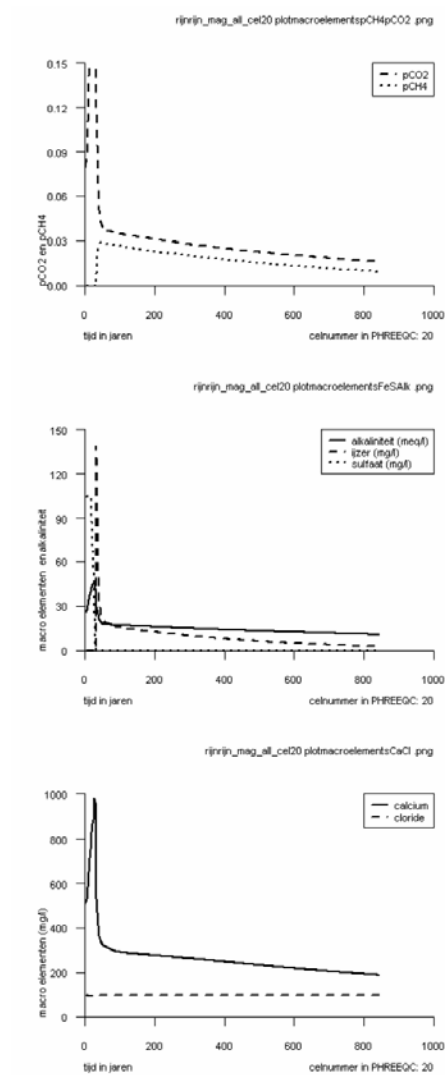


Figuur 4.3. Geadsorbeerde hoeveelheid zware metalen in de tijd in cel 5 (op 22,4 tot 28 meter), voor het basisscenario magnetiet.

Ter vergelijking beschouwen we ook de watersamenstelling in cel 20 op 106,4 tot 112 m vanaf de instroomkant (Fig. 4.4). Dit geeft inzicht in:

1. hoe het continue optreden van afbraak van OM doorwerkt in stroomafwaartse richting;
2. hoe sorptiefronten zich ontwikkelen;
3. hoe ver SO_4 als oxidator in oplossing doordringt in het depot;
4. eventueel andere fenomenen.

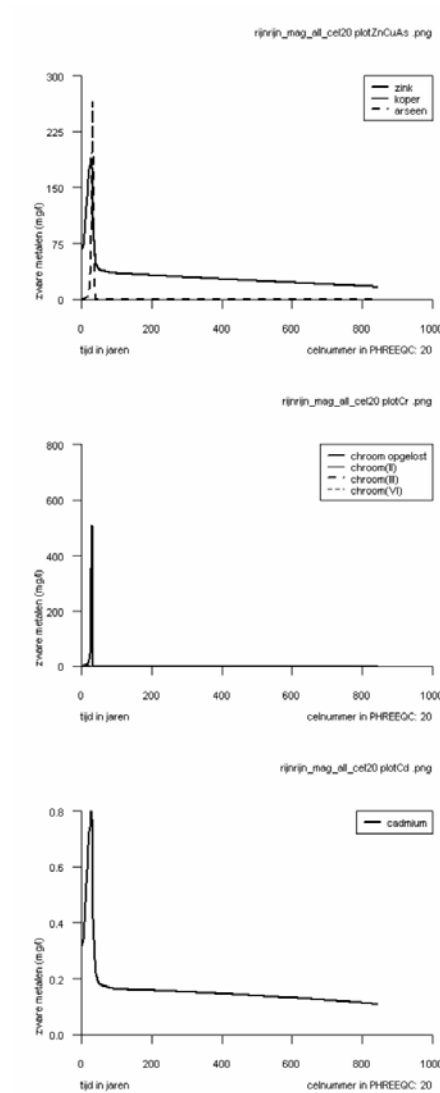
Voor de emissie uit het depot, correspondeert cel 20 dus met een stroombaanlengte van 109 meter door het depot.



Figuur 4.4. Verandering van de hoofdgrondwatersamenstelling (opgeloste stoffen) in cel 20 (op 106,4 tot 112 meter) voor het basisscenario magnetiet.

Initieel aanwezig sulfaat wordt uitgespoeld tijdens reducerend oplossen van ferrihydriet en instromend sulfaat breekt in cel 20 in het geheel niet door, ofwel sulfaatreductie is compleet binnen twee cellen als ferrihydriet is verdwenen. We zien dat na ca. 20 jaar methaanproductie begint, gelijk met de afname in SO_4 . De Fe-concentratie daalt nu geleidelijk na een piekconcentratie die samen valt met de ferrihydriet-transformatie en het begin van methaan-productie.

Figuur 4.5 toont de doorbraakcurve voor de sporenelementen in cel 20. We zien weer de piekconcentratie na 20 jaar en hierna veel lagere concentraties. Vergelijking van de piekconcentraties in cel 5 en cel 20 geeft aan dat de piek in cel 20 voor Zn hoger is en voor Cr lager. De pieken voor Cd en As zijn vergelijkbaar.

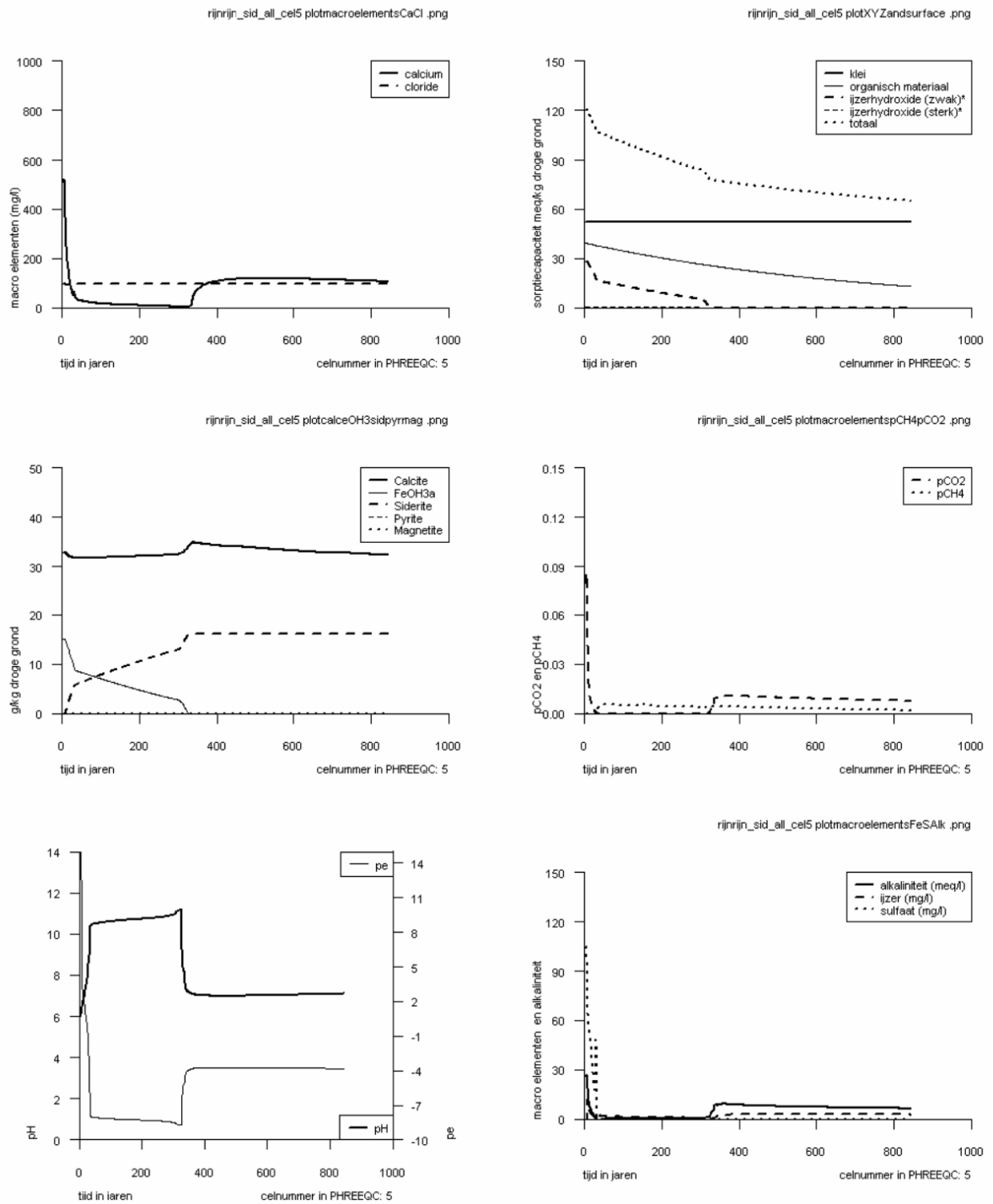


Figuur 4.5. Concentratieverloop van zware metalen in cel 20 (op 105.4 tot 112 meter) voor het basisscenario magnetiet.

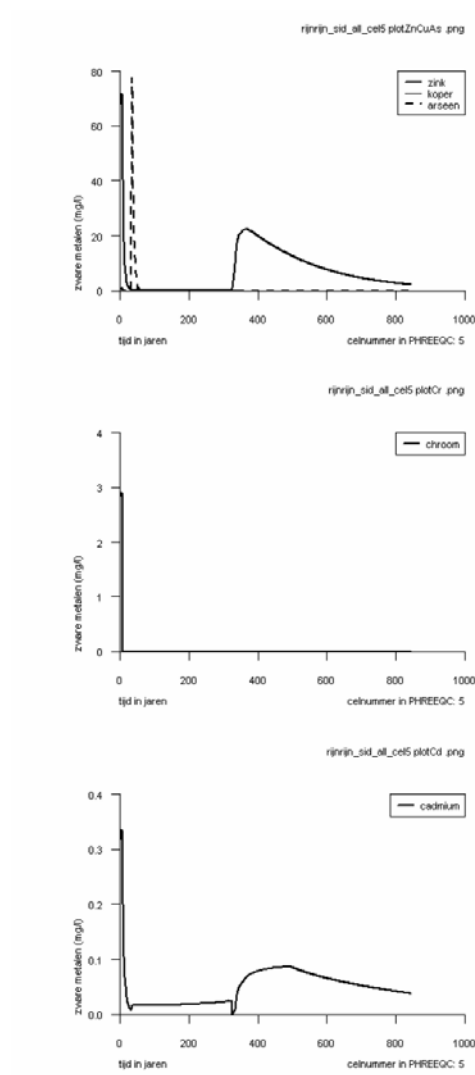
Basisscenario sideriet (Figuur 4.6), geeft enkele verschillen ten opzichte van het basisscenario magnetiet. Een belangrijk verschil is dat de pH stijgt naar 9 in plaats van neutraal blijft. Dit komt door het in oplossing gaan van Fe-oxide in plaats van de transformatie in Fe-oxide. Doordat geen snelle transformatie van ferrihydriet naar magnetiet plaatsvindt, blijft ferrihydriet langer aanwezig en neemt de geassocieerde hoeveelheid sorberende fase minder snel af dan in het basisscenario magnetiet (Figuur 4.1). Na 25 jaar treedt minder reductie van ferrihydriet op, omdat door de hogere pH methanogenese energetisch ook gunstig wordt naast het reducerend oplossen van ferrihydriet. De sorptiecapaciteit van ferrihydriet blijft voor ruim 300 jaar aanwezig, maar in geleidelijk afnemende omvang.

Figuur 4.7 toont de doorbraakcurves voor de sporenelementen en Figuur 4.8 geeft de bijbehorende bezetting van de sorptiecomplexen. De beginconcentratie is hoog voor de sporenmatalen Cd, Cu en Zn door de lichtzure pH. De scherpe daling is het gevolg van de stijgende pH ten gevolge van reducerend oplossen van ferrihydriet. Arseen kent een

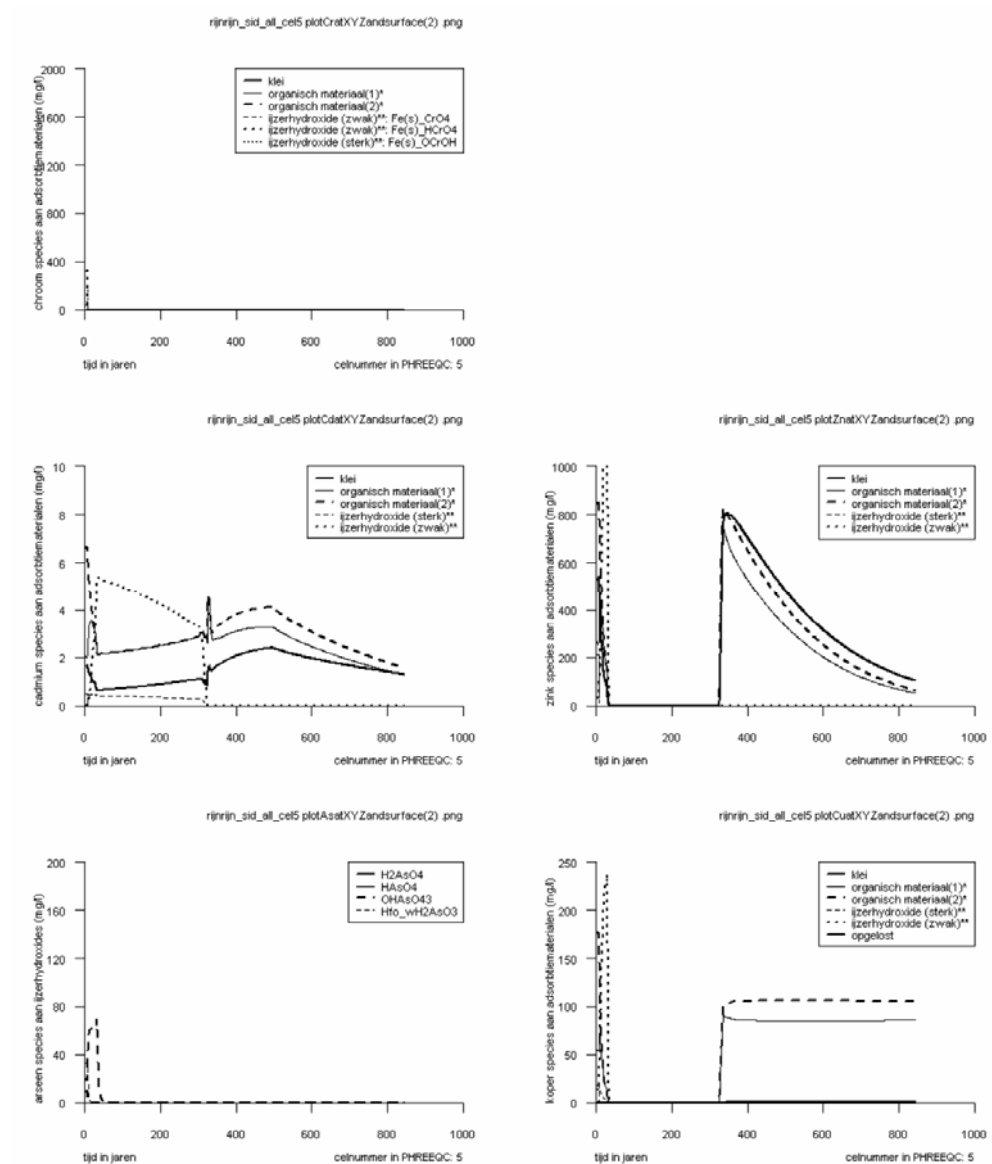
scherpe piek door de redoxtransformatie van arsenaat naar arseniet en geringe sorptie aan ferrihydriet van arseniet mede door de hoge pH. Chroom kent een scherpe daling door immobilisatie als chromiet. De drie sporenmatalen hebben na de beginperiode lage concentraties; na ruim 300 jaar is er sprake van een structurele concentratiestijging door het verdwijnen van ferrihydriet en de lagere pH die zich weer instelt als reducerend oplossen van ferrihydriet voorbij is. De herverdeling van de drie sporenmatalen in de tijd tussen ferrihydriet en OM is duidelijk zichtbaar in Figuur 4.8. Naast de sorptieprocessen spelen in dit basisscenario ook oplos/neerslagreacties met de sporenmatalen een belangrijke rol: Cd en Zn kennen controle door oxides of carbonaten en Cu door sulfide. De aanwezigheid van deze controles is mede het resultaat van de hoge pH ten gevolge van reducerend oplossen van ferrihydriet.



Figuur 4.6. Verandering van de hoofdgrondwatersamenstelling, mineralen en de hoeveelheid sorptiemateriaal in de tijd in cel 5 (op 22.4 tot 28 meter) voor het basisscenario sideriet.



Figuur 4.7. Concentratieverloop van zware metalen in cel 5 (op 22.4 tot 28 meter) voor het basisscenario sideriet.



Figuur 4.8. Geadsorbeerde hoeveelheid zware metalen in de tijd in cel 5 (op 22.4 tot 28 meter) voor het basisscenario sideriet.

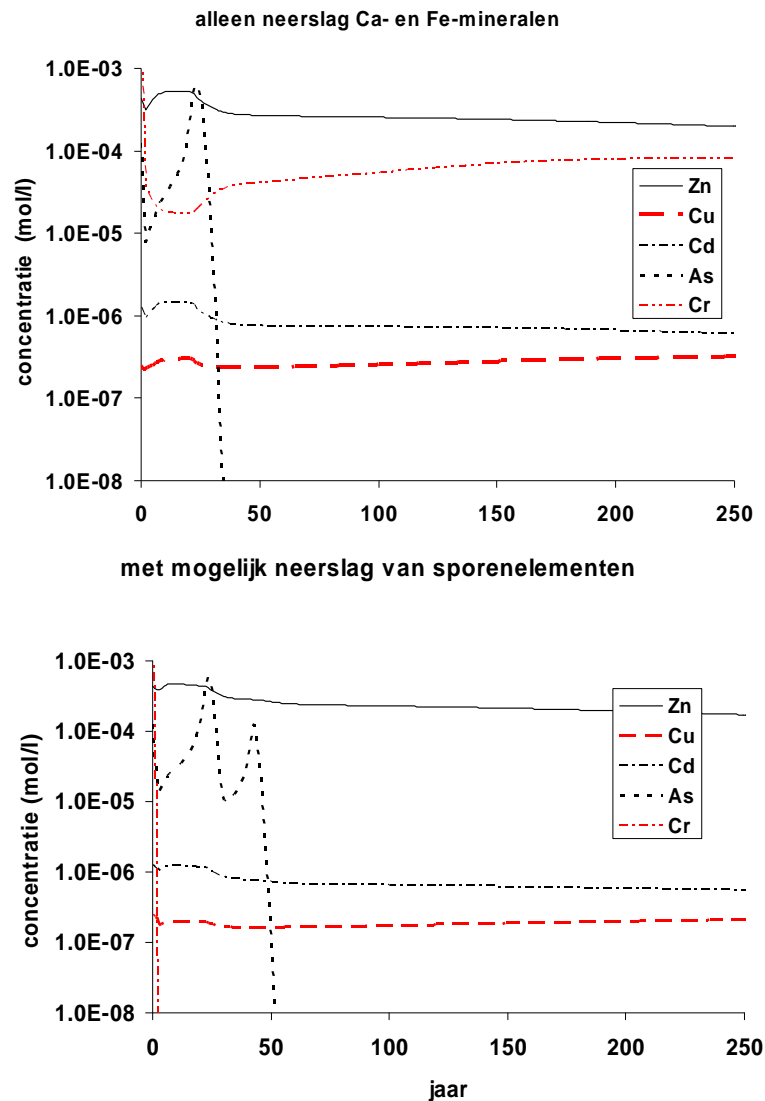
4.3 Andere scenario's

Diverse andere scenario's (Tabel 3.7) zijn doorgerekend om te herleiden hoe gevoelig de uitkomsten zijn voor de verschillende aannames die bij de modellering gedaan moeten worden. Hier zullen per scenario de belangrijkste verschillen besproken worden samen met de gevolgen voor het gedrag van de sporenelementen.

Goethiet-scenario's

Er zijn twee scenario's doorgerekend met goethiet als uitgangsm mineraal voor ijzeroxide in de grond en met secundaire vorming van magnetiet: één waarbij geen neerslag van mineralen met sporenelementen mogelijk is en het andere waarbij dit wel mogelijk is. De scenario's zijn verkend om te kijken wat het effect is van de momentane omzetting

van ferrihydriet naar magnetiet. Goethiet is ongeveer een miljoen keer minder oplosbaar dan ferrihydriet, wat er toe leidt dat onder aerobe en lichtreducerende omstandigheden geen spontane omzetting van Fe(III)-oxyhydroxide naar magnetiet plaats vindt met productie van zuurstof. Goethiet wordt alleen omgezet naar magnetiet onder reducerend oplossen in associatie met mineralisatie van organisch materiaal. Het gevolg is dat goethiet veel langer aanwezig blijft als sorbent voor de sporenelementen, en deze twee scenario's zijn zo direct vergelijkbaar met de siderietscenario's. De scenario's zijn daarmee belangrijk in de gevoeligheidsanalyse van de modelresultaten.



Figuur 4.9. Concentratieverloop van zware metalen in cel 5 (op 22.4 tot 28 meter) voor de 2 goethiet-scenario's.

Figuur 4.9 geeft de doorbraakcurves voor de sporenelementen in de situatie met en zonder neerslag van mineralen met sporenelementen. De zinkconcentratie is hoog en de chroomconcentratie is ook hoog als Cr niet kan neerslaan. Het verschil voor Cr is bijzonder groot tussen de situatie met en zonder neerslag van Cr als chromiet. De cadmium en koperconcentraties zijn enkele tientallen $\mu\text{g/l}$, met Cu iets lager als Cu kan neerslaan door oplosbaarheidscontrole van covelliet, CuS . Arseen kent hoge

concentraties tot het uitgespoeld raakt. De mobilisatie treedt op door reductie van arsenaat naar arseniet. De heel hoge initiële piekconcentraties zoals in de magnetiet-scenario's doen zich niet voor; verder zijn de modeluitkomsten globaal vergelijkbaar.

Siderietvarianten bij middelmatige snelle afbraak van organisch materiaal

De kopercurve is vrijwel onafhankelijk van de scenario's bij siderietneerslag, mits de afbraaksnelheid identiek is. Een blokfront met een typische concentratie van 0,22 mg Cu/l ontwikkelt zich gedurende enkele tientallen jaren in het depot. Voor Zn wordt een plateauwaarde van ca. 0,26 mg/l bereikt in het depot. Voor het plateau zit vaak een desorptiepiekje met een maximum concentratie tot 0,65 mg/l. Het plateau houdt honderd of enkele honderden jaren aan.

Lagere doorlatendheid en alleen infiltratie van neerslag

Het magnetietscenario en de siderietscenario's voor deze situatie geven weinig verschil met het "Rijn+neerslag" scenario's (met middelmatig hoge doorlatendheid) voor het poriewater aan het begin van het depot, want de biogeochemische condities zijn daar niet wezenlijk anders. Een verschil is de langere verblijftijd van het poriewater door de lagere poriewatersnelheid. Er is daardoor meer contacttijd voor afbraak van OM en de methaanconcentratie bij uitstroom is daarom hoger. De concentraties van de sporenelementen in oplossing zijn ook hoger door de langere contacttijd. De waterflux is door de lagere snelheid geringer en de stofflux van sporenelementen blijkt ook geringer te zijn, maar niet evenredig kleiner met de waterflux (en het verschil in doorlatendheid; zie de volgende paragraaf). De concentraties in het "neerslag" scenario zijn bij de magnetietvarianten ongeveer een factor 2 lager dan in het "Rijn+neerslag"-scenario. Voor de siderietvarianten zijn de concentraties identiek, zoals ook hiervoor opgemerkt.

Bij de magnetietvariant kennen zowel Cu als Zn een vroege piek die samenvalt met de eerder genoemde transformatie van ferrihydriet naar magnetiet en vervolgens een geleidelijke toe- dan wel afname. Sideriet wordt in deze variant later gevormd door omzetting van magnetiet. Neerslag van covelliet treedt bij deze variant niet significant op door de lagere SO_4 -concentratie van het instromende water en de lagere pH van het systeem.

Hogere doorlatendheid met infiltratie van Rijnwater

Het scenario "Rijn" met hoge poriewatersnelheid en infiltratie van Rijnwater is niet veel anders dan het scenario "Rijn+neerslag". De snelheid van uitspoeling is alleen een factor 10 hoger door de hogere grondwatersnelheid. De initiële piekconcentratie is iets lager doordat afbraak van OM en daarmee reducerend oplossen van ferrihydriet minder intens plaats vinden door de hogere fysische stroomsnelheid ten opzichte van de chemische afbraaksnelheid en de navenant kortere contacttijd tussen de grond en het poriewater. De concentraties van de sporenelementen zijn dus hoger, maar niet evenredig hoger met het verschil in doorlatendheid.

Dit scenario heeft weinig zeggingskracht naar de optredende veldcondities, omdat de doorlatendheid een waarde heeft die overeenkomt met die van goeddoorlatend zand. De doorlatendheid van dekgrond zal veel lager zijn. In de uitwerking naar stoffluxen en vrachten zal dit scenario daarom niet verder beschouwd worden.

100 keer lagere afbraaksnelheid van organisch materiaal

De afbraak van OM is het primaire proces dat de geochemische condities in het depot verstoort en allerlei secundaire reacties teweegbrengt. Een lagere afbraaksnelheid leidt

dus tot minder reductie van aanwezige oxidatoren per tijdseenheid en tot het minder snel verdwijnen van sorptiematerialen.

Bij de magnetietvariant van dit scenario treedt omzetting van ferrihydriet naar magnetiet op aan het begin van het depot, juist zoals in andere magnetietvarianten. Sulfaatreductie treedt op als ferrihydriet niet meer beschikbaar is en methanogenese treedt niet op. De sulfaatreductie leidt er toe dat Cu deels geïmmobiliseerd wordt als covelliet. Het gedrag van Cu en Zn is verder sterk bepaald door desorptie en minder door het verdwijnen van sorbentia, alhoewel ferrihydriet wel verdwijnt. Zink kent een vroege concentratiepiek van $1,5 \times 10^{-4}$ mol Zn/l en een snelle afname naar 1×10^{-5} mol Zn/l, die honderden jaren aanhoudt. Koper kent een kleine vroege piek en een grote desorptiebult over honderden jaren met een typische concentratie van $5-9 \times 10^{-7}$ mol Cu/l. Sorptie aan OM, dat nu een langzaam afnemend gehalte kent, zorgt voor de vertraging. Bij deze situatie heeft de grond dus een sterker bufferend effect op de mobiliteit van de sporenelementen

In de siderietvariant stijgt de pH niet boven de 9. Ferrihydriet blijft hier langdurig aanwezig en methanogenese of SO_4 -reductie treden niet op. De condities voor sorptie van sporenelementen zijn dus gunstig. Voor de siderietvariant kennen Cu en Zn een langzame afname en daarna weer een langzame toename. Het concentratieverloop is echter behoorlijk vlak ten opzichte van de andere situaties. De typische concentraties zijn 3-5 μg Cu/l, wat ongeveer 100 keer lager is dan het blokfront in de andere siderietvarianten, en 0,2-1,3 mg Zn/l, wat vergelijkbaar is met de andere siderietvarianten. Het verschil in pH samen met de grotere stabiliteit van OM als sorptiemateriaal leidt tot een andere buffering van de grond op de mobilisatie van sporenelementen.

10 keer hogere afbraaksnelheid van organisch materiaal

In deze scenario's treedt afbraak van OM op met een halfwaardetijd van 52 jaar en binnen 400 jaar is alle OM afgebroken. In de siderietvariant is ferrihydriet binnen 45 jaar verbruikt als oxidator van OM. Methanogenese begint na enkele jaren en komt goed op gang als alle ferrihydriet verdwenen is. Sulfaat wordt ook snel en volledig gereduceerd en breekt na 400 jaar door, omdat de reductiecapaciteit van het depot verdwenen is. Typische concentraties voor Cu en Zn in de eerste 200 jaar zijn respectievelijk 35-200 μg /l en 3-20 mg/l. De Cu-concentratie is hiermee vergelijkbaar met andere siderietvarianten (met uitzondering van het scenario met lage afbraaksnelheid) en de Zn-concentratie is een ordegrrootte hoger. Vooral na 100 jaar is het verdwijnen van OM als sorptiemateriaal sterk bepalend voor de concentraties van de sporenelementen. De bufferende werking van de grond is in deze situatie dus veel geringer en de sorptiecapaciteit is sterk aan verandering onderhevig.

Bij de magnetietvariant treedt weer de snelle omzetting van ferrihydriet naar magnetiet op, die waarschijnlijk in werkelijkheid niet zal optreden. De redox-fenomenen zijn verder vergelijkbaar met de siderietvariant. Typische concentraties voor Cu in de eerste 200 jaar zijn nu 25-125 μg /l. Zink loopt in iets meer dan 100 jaar af van 6 mg/l naar 0. De concentraties zijn vergelijkbaar met de andere scenario's (met uitzondering van het scenario met lage afbraaksnelheid).

Redoxgevoeligheid van koper

In alle voorgaande scenario's is aangenomen dat Cu alleen als Cu(II) voorkomt. Thermodynamisch gezien is koper redoxgevoelig in aquatische systemen en komt het

als Cu(I) voor in sterk gereduceerd milieu. Om te achterhalen wat het effect is als Cu redoxactief verondersteld wordt, zijn twee varianten doorgerekend met neerslag van magnetiet:

1. Cu(II) wordt gereduceerd naar Cu(I) bij lage redoxpotentiaal (methanogene condities);
2. Cu(II) wordt gereduceerd en kan bij oververzadiging neerslaan als cupriet, $\text{Cu(I)}_2\text{O}$.

Deze twee scenario's geven tegenovergestelde en opmerkelijke uitkomsten. In het eerste scenario treedt een zeer grote en snelle desorptiepiek op met maximum concentratie van 290 mg Cu/l. Deze piek volgt direct op de omzetting van ferrihydriet naar magnetiet en is waarschijnlijk een fenomeen dat zich in werkelijkheid niet zal voordoen (zoals eerder beargumenteerd). In het tweede scenario treedt ook desorptie op maar wordt Cu(I) geïmmobiliseerd als cupriet, die vervolgens weer langzaam oplost. De vroege piekconcentratie is 47 µg Cu/l en vervolgens blijft de Cu-concentratie gedurende 90 jaar ongeveer 1 µg/l, waarna alle covelliet weer is opgelost.

Beide scenario's worden zeer onwaarschijnlijk geacht, maar zijn volledigheidshalve wel uitgewerkt. Studies naar Cu-speciatie geven aan dat Cu voorkomt in gecomplexeerde vorm met opgelost organisch materiaal in anaerobe pluimen onder vuilstorten (Jensen et al., 1999). Dit moet als Cu(II) zijn, want Cu(II) heeft een veel sterkere affiniteit voor organisch materiaal dan Cu(I). Neerslag van cupriet is ook onwaarschijnlijk want cupriet wordt alleen gevonden als secundair product in hydrothermale zones of verwerde ertsvoorkomens van gedegen koper met temperaturen boven de 50°C (Liu et al., 2001; Larson et al., 2003).

Maasdepot

Voor de generieke situatie bij de Maas zijn twee geohydrologische varianten onderscheiden (Fig. 3.4): 1. horizontale stroming van regionaal grondwater door het depot en 2. Infiltratie van regenwater in het depot en uitstroom via de zijkanen van het depot. In beide gevallen is de onderkant als ondoorlatend beschouwd. Verschillen tussen de Maasdepot-scenario's (doorgerekend als magnetiet- en als siderietvariant) en de basisscenario's voor de Rijn zijn:

- infiltratie van zogenaamd regionaal grondwater i.p.v. Rijnwater (Tabel 3.4);
- de iets grotere instroom van SO_4 met het regionale grondwater bij de Maas;
- de afwezigheid van kalk in het bodemmateriaal en de lagere pH in de uitgangssituatie.

De uitkomsten zijn globaal vergelijkbaar met die voor de Rijn en er zijn daarom geen figuren opgenomen.

De initiële pH van het Maas-depot is 5 en de pH stijgt zeer snel naar 6 (magnetiet-scenario) dan wel 10 (sideriet-scenario) onder invloed van reducerend oplossen van ferrihydriet (en eventueel instrooming van pH-neutraal formatiewater). Ferrihydriet verdwijnt als sorbens in de loop van de tijd in de sideriet-scenario's, want dit is primair afhankelijk van de reactiviteit van OM en weinig van de instroom van grondwater. Koper is gevoelig voor het geochemische scenario. Als neerslag van Cu-houdende mineralen mogelijk is, zijn de Cu-concentraties lager dan zonder neerslag. Covelliet slaat in deze varianten neer bij de initiatie van SO_4 -reductie en dit houdt de Cu-concentratie relatief laag. Cadmium is ongevoelig voor de geochemische scenario's en kent concentraties van enkele tientallen µg/l. Als Fe-oxide als sorbens verdwenen is, treedt wel een sprong in de concentratie op, juist zo als bij Zn. Zink is ook tamelijk weinig gevoelig voor het geochemische scenario. Alleen bij het regenwater/sideriet scenario met neerslag van sporenelementen doet zich langdurig evenwicht met Zn(OH)_2

voor door de hoge pH, die in dit scenario bereikt wordt. De uitkomsten voor Cr en As zijn betrekkelijk vergelijkbaar met de uitkomsten voor de Rijn-scenario's: 1. hoge piekconcentraties in de magnetiet-scenario's, 2. neerslag van chromiet als secundaire mineralen met sporenelementen kunnen neerslaan en 3. hoge As-concentraties gedurende enkele honderden jaren tot As is uitgespoeld.

De grond is kalkloos gesteld in tegenstelling tot bij de Rijn-scenario's, en dit heeft weinig effect op de modeluitkomsten. Het reducerend oplossen van Fe-oxide leidt tot een neutrale tot basische pH. Mobilisatie van sporenelementen door lage pH treedt dus ook niet op, wat gunstig is met betrekking tot de emissie uit het depot. Het verschil in SO_4 concentratie tussen de verschillende infiltrerende watertypen maakt weinig uit voor de modeluitkomsten: nadat initieel aanwezig SO_4 eventueel is weggereduceerd, treedt alleen in de eerste meters aan de instroomkant SO_4 -reductie op, waarbij Cu als sulfide wordt vastgelegd. Meer stroomafwaarts treedt dit proces niet meer op, omdat er geen zwavel meer beschikbaar is.

4.4 Evaluatie: Het optreden van immobilisatie van de vijf sporenelementen

Bij het evalueren van het optreden van immobilisatie van sporenelementen, d.w.z. het verdwijnen van sporenelementen door het neerslaan van mineralen, kunnen de drie sporenmetalen Cd, Cu en Zn onder één noemer geschaard worden. Als alleen over deze drie metalen gesproken wordt, wordt daarom gesproken van *sporenmetalen*. Als het om alle vijf de elementen gaat, dan wordt gesproken van sporenelementen. Arseen en chroom zijn immers *metalloïden* en geen metalen. Arseen en chroom kennen elk hun eigen gedrag en het lot van deze twee elementen in een depot is ook essentieel verschillend.

In diverse studies is aangenomen dat neerslag van sulfides met sporenmetalen leidt tot immobilisatie van de sporenmetalen in depots. Uit de berekeningen komt naar voren dat neerslag van zware metalen niet in veel varianten optreedt. Bij meerdere scenario's met de optie van mineraalevenwicht met sporenelementen treedt neerslag van Cu als sulfide op. Dit is dan vooral aan het begin van het depot, als opgelost sulfaat in het infiltrerende water, nog niet is weggereageerd. Handhaving van evenwicht met CuS kan zich stroomafwaarts wel lang voordoen, doordat sulfaat dat bij het begin in het poriewater aanwezig was. Als CuS is neergeslagen en CuS slechts zeer langzaam oplost. Neerslag van Cd is in een enkel scenario aan de orde. In enkele scenario's slaat Zn neer als oxide, carbonaat of sulfide.

Arseen kent zijn eigen gedrag. In de procesformuleringen kunnen zowel arsenaat als arseniet geadsorbeerd worden aan amorf Fe-hydroxide. Andere reacties met de vaste fase zijn in de gemaakte berekeningen niet aan de orde. Neerslagreacties van arsenaat of arseniet spelen geen rol, want er treedt geen oververzadiging op. Wel zou As misschien als arsenopyriet kunnen neerslaan, maar hier is geen oplosbaarheidsproduct voor bekend. Ook zou sorptie van arseniet of arsenaat aan Fe-sulfide een rol kunnen spelen, mits natuurlijk Fe-sulfide neerslaat. Dit is echter een reactie die geen belangrijke rol speelt in de diverse scenario's, want er is weinig SO_4 in het systeem. Het verwaarlozen van deze reactie heeft dus geen grote invloed op de resultaten. Eenmaal gereduceerd, gedraagt As zich dus bijna conservatief. Het niet-reactieve gedrag van As onder gereduceerde omstandigheden geeft aanleiding tot de hoge As-concentraties in de diverse scenario's gedurende enkele honderden jaren, totdat de stof is uitgespoeld. Chromaat is wel reactief in gereduceerde vorm. Sorptie van Cr(III) aan organisch materiaal of kleimineralen is sterk, en de retardatie van Cr(III) is hoog. Ook treedt oververzadiging met chromiet, FeCr_2O_4 , op met neerslag van dit mineraal als

thermodynamisch evenwicht wordt verondersteld. Dit geeft aanleiding tot de scherpe daling in Cr-concentratie als amorf Fe-hydroxide is verdwenen en de redoxpotentiaal is gedaald, waardoor chromaat is gemobiliseerd en omgezet naar Cr(III).

Het reactief transport van de sporenelementen wordt vooral door sorptiereacties gecontroleerd en in geval van Cr en As ook door redoxtransformaties, waarbij zich verder wezenlijke veranderingen in pH of gehalte aan sorptiemateriaal kunnen voordoen. Het veronderstellen van stationariteit in de gehalten sorptiemateriaal is daarom niet gerechtvaardigd, zoals eerder ook al door RIVM en TNO aangegeven bekritiseerd (Verweij et al., 2005). De metalloïden Cr en As gedragen zich daarnaast onder gereduceerde omstandigheden geheel anders dan onder oxische of suboxische omstandigheden. Dit pleit sterk voor een multicomponent geochemische transportbenadering zoals hier gemaakt, in plaats van een single-solute benadering met een Freundlich- of lineaire isotherm.

4.5 Beschouwing omtrent modelaannames en veldwaarnemingen

De modelresultaten laten zien dat sprake is van een dynamische ontwikkeling in geochemische reacties in een depot. Eerder is dit gesteld door onder andere Griffioen et al. (2005) en Vink (2001). In het algemeen wordt er bij de modelmatige beschouwingen van de verspreiding van sporenelementen uit depots geen rekening gehouden met deze dynamiek (Grontmij, 2005). Met name de mobilisatie die optreedt door het reducerend oplossen van Fe-oxides en de redoxtransformaties van Cr en As kunnen niet in de traditionele modelbenaderingen gereproduceerd worden. Het spreken van een worst-case scenario bij deze beschouwingen zoals geregeld gebeurt, is daarmee dus ook onterecht: de hoogste concentraties die zich tijdelijk voordoen kunnen niet gereproduceerd worden. De praktische betekenis van deze modelbenaderingen is daarom twijfelachtig.

Bij de multicomponent-geochemische modelbenadering moeten aannames gemaakt worden die leiden tot verschillende uitkomsten met betrekking tot de piekconcentraties en de tijdsspanne van hoge belasting. De algemene vraag is daarom in hoeverre de aannames juist zijn. Dit speelt in het bijzonder ten aanzien van de volgende modelaspecten, naast de aanname omtrent de afbraaksnelheid van OM:

- snelle neerslag van magnetiet in de magnetiet-scenario's door transformatie van amorf ferrihydriet naar magnetiet, ongeacht de beschikbaarheid van OM als reductor;
- wel of niet thermodynamisch evenwicht met mineralen die sporenelementen bevatten;
- bindingsconstanten voor de sorptiereacties.

Met betrekking tot het eerste aandachtspunt geldt dat transformatie van amorf ferrihydriet naar meer kristallijne en slechter oplosbare Fe-oxides zeker te verwachten is in een gereduceerde omgeving, zoals een depot (Cornell & Schwertmann, 1996; Baltpurvins et al., 1996). Dit gaat gepaard met een vermindering van de sorptiecapaciteit aangezien de sorptiecapaciteit gekoppeld is aan het specifiek oppervlak. Dit specifiek oppervlak is voor amorfe fasen altijd groter dan voor kristallijne fasen. Amorf ferrihydriet heeft bijvoorbeeld een reactief oppervlak van 600 m²/g en goethiet heeft een oppervlak van 45 m²/g. Het is echter twijfelachtig of deze transformatie zo snel gebeurt als in de magnetiet-varianten, waardoor de piekconcentraties in Cr en As in

werkelijkheid waarschijnlijk beduidend lager zullen zijn. Merk echter op dat ook bij sommige sideriet- en goethiet-scenario's ook hoge concentraties voorkomen door reductie en mobilisatie van CrO_4 en AsO_4 .

Hierbij moet ook bedacht worden dat bij verschillende reistijden door een depot, zoals herhaaldelijk het geval is, sprake is stroombanen met verschillende lengtes tussen infiltratie in het depot en uittreding uit het depot. Elke stroombaan kent zijn eigen doorbraakcurves en de stofflux uit een depot is het gemiddelde van al deze doorbraakcurves (Fig. 4.10). Een piekconcentratie die uittreedt op één stroombaan wordt dus uitgemiddeld doordat voor de andere stroombanen de piekconcentratie nog onderweg is of reeds gepasseerd is. Dit betekent waarschijnlijk ook dat het gemakkelijker is om de gemiddelde flux uit een depot te berekenen dan de individuele concentraties die zich in een depot voordoen.



Figuur 4.10. Het principe van uitmiddeling van piekconcentraties naar gemiddelde stofflux bij een depot met verschillende stroombaanlengten door het depot.

Voor het tweede aandachtspunt geldt dat sporenelementen zich veelal niet ideaal gedragen en dat momentaan evenwicht met secundaire mineralen lang niet altijd te verwachten valt. De aanname van thermodynamisch evenwicht met mineralen van sporenelementen is dus een veilige aanname en het omgekeerde van een worst-case benadering. Dit wordt hier benoemd als ideal-case benadering.

Ten aanzien van het derde aandachtspunt moet bedacht worden dat voor de sorptie aan OM gebruik is gemaakt van een kation-uitwisselingsformulering in plaats van een oppervlakte-complexatieformulering. Verder is voor oppervlakte-complexatie aan Fe-oxide gebruik gemaakt van het Dzombak & Morel model, dat onderlinge competitie tussen sorberende kat- of anionen niet optimaal beschrijft. De vraag verdient dus aandacht of de partitie tussen poriewater en grondbestanddelen goed wordt beschreven.

Het is zeer nuttig als de modelresultaten vergeleken kunnen worden met veldwaarnemingen ter validatie van de modelaannames. Helaas zijn er weinig waarnemingen beschikbaar voor dekgronddepots, omdat deze depots nog niet oud zijn en er ook weinig monitoring plaats vindt. Voor het dekgronddepot Meers en het baggerdepot IJsseloog zijn recentelijk veldwaarnemingen verricht aan de poriewaterconcentratie (AKWA, 2006; zie voor IJsseloog ook Wijdeveld, 2006). Tabel 4.2 geeft de waargenomen concentraties in de twee depots voor de vijf sporenelementen die in deze studie centraal staan.

De maximumconcentratie is een factor anderhalf tot drie hoger dan de gemiddelde concentratie. Beide waarden zijn dus goed onderling vergelijkbaar. Vergelijking met de streefwaarden maakt duidelijk dat zowel de gemiddelde als de maximale concentraties boven de streefwaarde(diep) zitten (verg. Tabel 2.6). De overschrijdingsfactor loopt

uiteen van 2 tot 80. regelmatig ligt een concentratie ook boven de streefwaarde(ondiep). Het concentratiebereik voor de verschillende elementen kan als volgt gekarakteriseerd worden:

- Cd enkele tienden $\mu\text{g/l}$;
- As en Cu tientallen $\mu\text{g/l}$;
- Cr rondom 10 $\mu\text{g/l}$;
- Zn rondom 100 $\mu\text{g/l}$.

Tabel 4.2. De gemiddelde en maximale poriewaterconcentraties (in $\mu\text{g/l}$) in de depots IJsseloog en Meers (De Best et al., 2006).

	IJsseloog		Meers	
	gemiddeld	maximum	gemiddeld	maximum
Cd	0.14	0.24	0.39	0.57
Cu	6.74	14.5	32.2	51.6
Zn	63.2	204	58.1	123
As	25.7	76.8	7.36	14.9
Cr	11.7	19.4	6.01	8.71

De piekconcentraties bij het basisscenario magnetiet lopen uiteen van enkele tienden (Cd) tot honderden (Zn) mg/l . In het basisscenario sideriet is dit enkele tienden (Cd) tot enkele tientallen (Zn, As en Cr) mg/l . Tenslotte is dit in het goethiet-scenario enkele $\mu\text{g/l}$ (Cu) tot enkele mg/l (Zn, As); Cr ligt onder detectielimiet. Voor een verdere vergelijking is het ook zinvol om de initiële toestand te bekijken, ofwel de toestand op $t = 0$, als de grond in depot zit en er nog geen grondwaterstroming heeft plaats gevonden. Het typische bereik in concentraties voor de beginsituatie is aangegeven in Tabel 4.3 samen met de uitspoelconcentraties voor de meest verontreinigde zone volgens de HYDRUS-modellering (verg. Figuur 2.3 en 2.4). De variatie per sporenelement is toe te schrijven aan: 1. verschil in pH en daarmee partitie tussen poriewater en grondbestanddelen, 2. Rijn-situatie versus Maas-situatie en daarmee samenhangend type infiltratiewater. De beginsituatie is verder onafhankelijk van het geochemische scenario.

Onderlinge vergelijking geeft per sporenelement het volgende aan:

- voor Cd liggen de PHREEQC- en HYDRUS-resultaten een factor 10 tot 500 boven de veldwaarnemingen;
- voor Cu liggen de PHREEQC-resultaten een factor 10 onder de veldwaarnemingen en de HYDRUS-resultaten een factor 10 tot max. 100 erboven;
- voor Zn liggen de PHREEQC en HYDRUS-resultaten een factor 10 tot 300 boven de veldwaarnemingen;
- voor As liggen de PHREEQC resultaten rondom de veldwaarnemingen en de HYDRUS-resultaten ruim onder de veldwaarnemingen;
- voor Cr liggen de PHREEQC-resultaten rondom danwel boven de veldwaarnemingen en de HYDRUS-resultaten een factor 10 tot 1000 erboven.

De hoge concentraties van Cd, Cu en Zn en de lage concentratie van As in de HYDRUS-resultaten voor de Maas worden deels verklaard door de lage pH en de geassocieerde hoge mobiliteit van sporenmatalen onder zure pH. De vergelijking tussen de veldwaarnemingen in depot en de HYDRUS-resultaten is daarmee voor de Maas ook feitelijk oneigenlijk.

Tabel 4.3. Het bereik in beginconcentraties bij de verschillende modelscenario's voor opslag in depot samen met de uitspoelconcentraties volgens de HYDRUS-berekeningen voor de meest verontreinigde zone bij Rijntakken of Maas (in µg/l).

	opslag in depot		autonome situatie	
	Rijn	Maas	Rijn/zone 5	Maas/oeverzone
Cd	40-150	4-13	4	200
Cu	1.5-16	0.8-2.2	100	1000
Zn	2000-30.000	800-2400	380	22.000
As	0.3-55	2.9-28	< 0,1	< 0,1
Cr	60-1500	0.02-27	200	12000

Twee factoren met betrekking tot de veldstudies compliceren de vergelijking tussen veldwaarnemingen en modelresultaten: De condities voor IJsseloog zijn niet goed vergelijkbaar met die van een dekgronddepot want bij IJsseloog is veel meer zwavel aanwezig waardoor sulfidevorming een belangrijke rol kan spelen. Het depot Meers is niet ouder dan enkele jaren en vergelijking met modelvoorspellingen anders dan de beginsituatie is dientengevolge niet goed mogelijk. De mobilisatiepiek zoals die in meerdere modelvoorspellingen naar voren komt, is waarschijnlijk nog niet waarneembaar bij Meers, ook al vindt mobilisatie in een vroeg stadium plaats in met name de magnetiet-scenario's.

De HYDRUS-benadering zoals gebruikt voor de autonome situatie en de PHREEQC-benadering zoals gebruikt voor de depot-situatie gaan uit van verschillende benaderingen voor sorptie van de sporenelementen. Het verdient aandacht hoe deze twee benaderingen zich onderling verhouden, want de uitkomsten voor de twee situaties worden onderling vergeleken en er kan sprake zijn van systematische verschillen. Hiertoe is voor de autonome situatie een vergelijking gemaakt voor de uitspoelingsconcentratie voor de meest en de minst verontreinigde zones bij de Rijntakken. De concentraties zijn in beide benaderingen (nagenoeg) constant in de tijd, zodat niet naar de vorm van de fronten gekeken hoeft te worden of het tijdstip van doorbraak, maar alleen naar de grootte van de concentraties. Tabel 4.4 geeft de berekende concentraties voor de 5 sporenelementen. Als we als criterium voor een goede onderlinge vergelijking een factor 10 of minder stellen 9 wat realistisch is, gezien verschillen tussen modelresultaten en veldwaarnemingen door bijv. Schroder (2005), dan geldt het volgende:

1. Cd en Zn verhouden zich heel behoorlijk;
2. Cu is in de PHREEQC-modellering ongeveer 100 keer lager;
3. As is in de PHREEQC-modellering ruim 100 keer hoger;
4. Cr is ongeveer een ordegrrootte hoger in de PHREEQC-modellering.

Voor sommige sporenelementen doen zich dus wezenlijke verschillen voor en voor andere niet. Dit geeft aan dat voor de sporenelementen waarvoor een systematisch verschil bestaat sprake kan zijn van een systematische onder- of overschatting. Dit geldt alleen voor de condities zoals die heersen in de bodem. Deze vergelijking kan niet gezien worden als een toetsing op de redoxafhankelijkheid van het gedrag van Cr en As.

Tabel 4.4. Vergelijking van de uitspoelconcentraties (in µg/l) voor de minst en meest verontreinigde zones bij Rijntakken volgens de HYDRUS-modelcode en de PHREEQC-modelcode.

element	zone 0 (minst verontreinigd)		zone 5 (meest verontreinigd)	
	HYDRUS	PHREEQC	HYDRUS	PHREEQC
Cd	3.8	0.7-0.8	4	5.6-6.8
Cu	108	0.16	100	0.8
Zn	364	60-80	380	430-500
As	0.0024	0.47-0.70	< 0,1	3.0-3.8
Cr	190	800-1250	200	2530-3100

De vergelijking overziend, komt naar voren dat de resultaten voor Cu een zelfde ordegrootte kennen. Voor Cd en Zn lijkt het erop dat de bindingsintensiteit in de modellering een factor 10 (of meer) te laag wordt ingeschat, waardoor een structurele overschatting van de concentratie gemaakt wordt. Voor Cr en As is de situatie moeilijk te beoordelen: sorptie is sterk pH-afhankelijk en bovendien speelt voor Cr de vraag of het in de bodem ook in geadsorbeerde vorm voorkomt en daardoor mobiliseerbaar is (verg. par. 2.5.2). Mobilisatie van Cr en As door reducerend oplossen van Fe-oxides zoals naar voren komt in de sideriet- of goethiet-scenario's, is zeker een plausibel mechanisme. Of de piekconcentraties zoals die naar voren komen in de magnetiet-scenario's ook realistisch zijn, is meer twijfelachtig.

4.6 Stoffluxen en vrachten uit het depot

Om een vergelijking te kunnen maken met de autonome situatie (Hoofdstuk 2) is berekend wat de stoffluxen en vrachten zijn die op de uitstroomrand(en) uit het depot komen. Bij het vergelijken van de resultaten met die van Hoofdstuk 2 is uitgegaan van eenzelfde volume grond. Het volume van het depot gedeeld door de gestelde afgraafdiepte van 2 meter geeft het representatieve oppervlak voor de autonome situatie. Zoals hiervoor beschreven zijn verschillende scenario's doorgerekend, waarin onder andere de doorlatendheid van het dekgronddepot, de degradatieconstante van OM en de ligging van het depot (langs Rijn of Maas) is gevarieerd.

Voor de variant "Rijn+neerslag" (middelmatig doorlatend depot langs Rijntakken; Tabel 4.1) is gerekend met twee typen infiltratiewater, Rijnwater en neerslag, en verschillende lengten van stroombanen (zie Hoofdstuk 3). Voor de lage doorlatendheidsvariant "neerslag" is alleen gerekend met neerslag en verticale stroming; er is nu ook maar één stroombaanlengte gelijk aan de diepte van het depot. De variant Maas/regenwater kent verschillende stroombaanlengten en de variant Maas/formatiewater kent een stroombaanlengte gelijk aan de breedte (150 m) van het depot. Tabel 4.5 geeft enkele kenmerken van de verschillende geohydrologische varianten (incl. de autonome situatie), van belang bij het opstellen van de vrachten.

Tabel 4.5. Enkele kentallen voor de verschillende geohydrologische varianten.

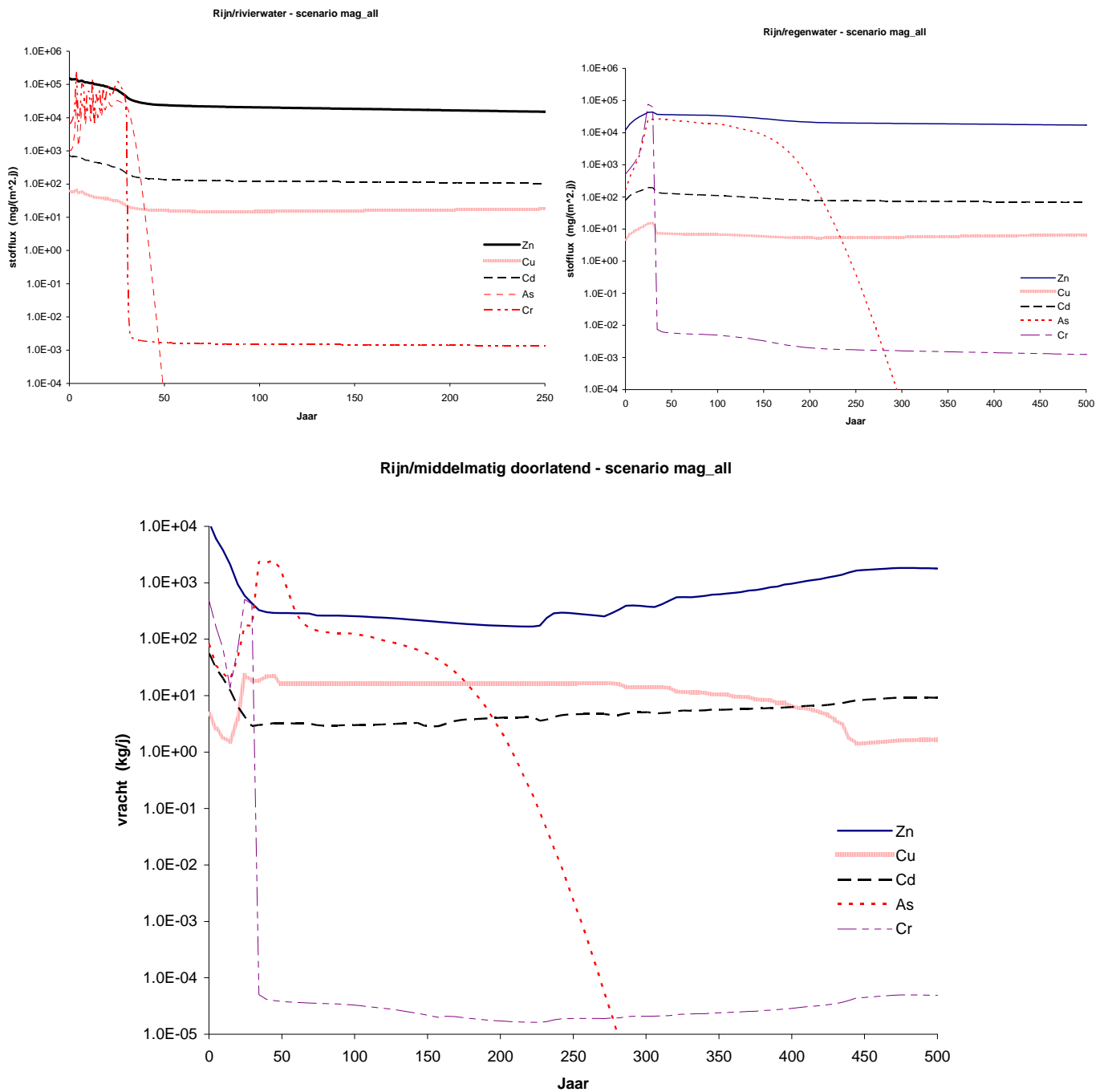
Variant	voeding	verschillende stroombaanlengten	Darcy-snelheid uitstroomkant (mm/dag)	oppervlak uitstroomkant (m ²)
autonoom	regenwater	nee	0.7	562500
Rijn/middelmatig doorlatend	regenwater en rivierwater	ja	3.57	82500
Rijn/slechtdoorlatend	regenwater	nee	0.7	75000
Maas/slechtdoorlatend	regenwater	ja	3.5	15000
Maas/goeddoorlatend	formatiewater	nee	0.81	7500

Als er sprake is van verschillende lengten van de stroombanen tussen de infiltratiekant en de uitstroomkant van een depot, dan is de stofflux niet direct te relateren aan de concentratie op een bepaalde plaats langs een stroombaan, maar het gewogen gemiddelde van concentraties van de kortste tot de langste stroombaan. Bij de variant Rijn/middelmatig doorlatend is daarnaast nog sprake van twee infiltrerende watertypen en twee bijbehorende verschillende gemiddelde snelheden. Figuur 4.11 en 4.12 geven als resultaat de gemiddelde stofflux voor de twee watertypen en de totale vracht voor deze variant voor zowel het basisscenario magnetiet als het basisscenario sideriet. Het is duidelijk dat de stofflux tenminste één orde grootte verandert in de tijd voor de verschillende sporenelementen. Ook is de stofflux verschillend voor zowel de twee watertypen als de twee geochemische scenario's. Dit geeft een aanwijzing voor enerzijds de heterogeniteit in het depot en anderzijds de zeggingskracht van de modelberekeningen voor de werkelijke situatie. De vracht wordt vaak bepaald door de hoogste stofflux behorend bij één van de twee infiltrerende watertypen, aangezien de stoffluxen onderling meer dan een orde grootte kunnen verschillen op een gegeven moment.

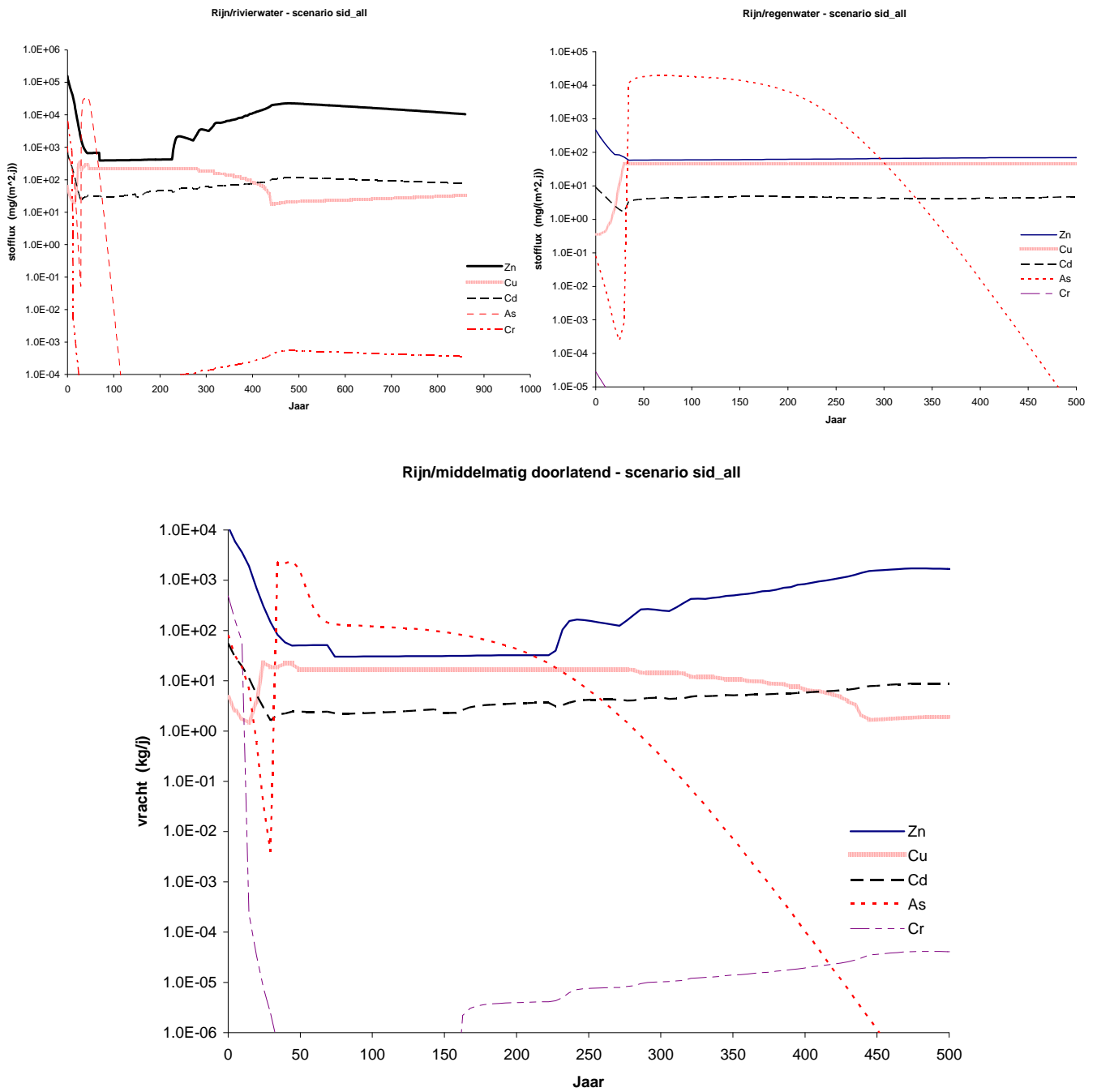
Tabel 4.6 vat voor de Rijn-situatie de variatie in stoffluxen samen voor de verschillende combinaties van geohydrologische varianten en geochemische scenario's met bovengrenzen en ondergrenzen of typische waarden. Dezelfde resultaten staan in Tabel 4.8 voor de Maas. Het wordt waarschijnlijk geacht dat de stoffluxen (en geassocieerd ook de vrachten) voor Cd en Zn in absolute zin te hoog worden ingeschat, omdat sorptie-intensiteiten te laag worden ingesteld bij de modellering. Dit geldt niet alleen voor de PHREEQC-modellering maar mogelijk ook voor de HYDRUS-modellering van de autonome situatie. Voor Cr en As wordt voor de absolute getallen van de piekfluxen meer waarde gehecht aan de sideriet-scenario's dan aan de magnetiet-scenario's, zoals verderop uiteengezet in de vergelijking met de goethiet-scenario's.

De drie sporenmatalen kennen binnen een rekenscenario voor de twee basisscenario's meestal een temporele variatie in stofflux binnen een factor 10. Voor de situatie zonder neerslag van sporenelementen is de variatie voor koper en zink meestal fors groter. Chroom kent typisch een sterke piek binnen 50 (tot 200) jaar en daalt dan tot een geringe flux in de basisscenario's. Als er geen sporenelementen kunnen neerslaan dan daalt de Cr-flux in de magnetiet-scenario's tot een plateau van 1000-10.000 mg/(m².j) of daalt in de sideriet-scenario's geleidelijk over een periode van enkele honderden jaren naar lagere waarden. Arseen kent in vrijwel alle scenario's een nagenoeg identiek

scenario: een piek binnen honderd jaar van 10.000-100.000 mg/(m².j) en een continue daling binnen 200-400 jaar afhankelijk van de waterflux tot minder dan 1e-4 mg/(m².j). Vergelijking tussen een basisscenario en het bijbehorende scenario zonder neerslaan van sporenelementen maakt duidelijk dat wanneer de waarden identiek zijn, oplos/neerslagreacties klaarblijkelijk geen rol spelen voor de sporenelementen. Anders zijn de stoffluxen voor het scenario zonder neerslag van sporenelementen vaak fors hoger, zeker voor de maximumwaarde van Cu en de minimumwaarde van Cr. Voor Cd is er meestal weinig verschil en Zn hangt in zijn gedrag tussen Cu en Cd in. Vergelijking van de stoffluxen bij opslag in depot versus de autonome situatie (Tabel 4.6 en 4.8 met Tabel 2.8 en 2.10) maakt duidelijk dat de stofflux voor de depotvarianten geregeld hoger is dan in de autonome situatie. Dit geldt zeker voor de desorptiepieken van As en Cr en vaak ook voor Cd en Zn.



Figuur 4.11. Stoffluxen voor de vijf sporenelementen uit het depot voor het basisscenario magnetiet met infiltratie van Rijnwater en neerslag ("Rijn+neerslag") en de bijbehorende totale vracht uit het depot.



Figuur 4.12. Stoffluxen voor de vijf sporenelementen uit het depot voor het basisscenario sideriet met infiltratie van Rijnwater en neerslag ("Rijn+neerslag"-) en de bijbehorende totale vracht uit het depot.

Tabel 4.6. Het bereik in stoffluxen (in mg/(m².j)) voor de vijf sporenelementen in 4 verschillende geochemische scenario's voor drie infiltratiesituaties van de Rijntakken.

scenario ¹	Cd	Cu	Zn	As	Cr
rivier-mag-all	800 / 100	80 / 10	100000 / 10000	30000 / 1.0e-4	50000 / 0.001
rivier-mag CaFe-mineralen	idem	80 / 20	idem	idem	50000 / 2000
rivier-sid-all	100 / 20	200 / 30	100000 / 500	20000 / 1.0e-4	10000 / 0.0005
rivier-sid CaFe-mineralen	idem	100000 / 10	1000000 / 10	200000 / 1.0e-4	200000 / 1.0e-4
regen-mag-all	100	1	20000	2.0e+04 / 1.0e-04	8.0e+04 / 1.0e-04
regen-mag CaFe-mineralen	idem	idem	idem	idem	8.0e+4/1.0e+2
regen-sid-all	5	50	70	2.0e+04 / 1.0e-04	1.0e-04 check
regen-sid CaFe-mineralen	idem	20000/0.1	100000/10000	idem	5.0e+4/1.0e-2
slechtdoorlatend/mag-all	100	10 / 5	10000	100000 / 1.0e-04	100000 / 3.0e-04
slechtdoorlatend/mag CaFe-mineralen	idem	idem	idem	idem	100000/100
slechtdoorlatend/sid-all	5	80	100	10000 1.0e-04	1.0e-04
slechtdoorlatend/sid CaFe-mineralen	10 / 3	50000 / 1	100000 / 5	20000 / 1e-4	100000 / 1e-4

1. mag en sid betekent resp. magnetiet- en sideriet-scenario; all betekent mogelijk neerslag voor alle mineralen en CaFe-mineralen betekent alleen neerslag van Ca- of Fe-houdende mineralen.

Tabel 4.7 presenteert de stofflux voor de twee goethiet-scenario's ter vergelijking met de magnetiet- en sideriet-basisscenario's. De fluxen kunnen het beste vergeleken worden met de fluxen onder de rivier-varianten in Tabel 4.6. De fluxen liggen in de buurt van het basisscenario sideriet (rivier-sid-all), met dien verstande dat de Cr-piek in de goethiet-situatie niet voorkomt. Het goethiet-scenario leidt dus niet tot essentieel andere conclusies dan de andere scenario's.

Bij het vergelijken van de stoffluxen voor de Rijntakken en de Maas (Tabel 4.6 en 4.8) dienen de 'formatiewater'-varianten van de Maas vergeleken te worden met de 'rivier'-varianten van de Rijn (relatief goeddoorlatend) en de 'regenwater'-varianten van de Maas met de 'slechtdoorlatend'-varianten van de Rijn (relatief slechtdoorlatend). De basisscenario's magnetiet zijn voor de Rijn en Maas weergegeven in resp. Fig. 4.11 en

4.13. De grootte van de stoffluxen is geregeld binnen een factor 2-3, ofwel vergelijkbaar. Chroom is enkele malen een factor 10 geringer bij de Maas. Bij een relatief goeddoordlatend depot zijn in de magnetiet-scenario's bij de Rijn de concentraties van de drie sporenmatalen fors hoger. In de sideriet-scenario's zijn bij de Rijn hoger voor Cu, Zn en As. Voor de slechtdoordlatend/sideriet-scenario's is Cd en Zn fors hoger in geval van de Maas. In het algemeen zijn Rijn en Maas dus vergelijkbaar, maar er doen zich uitzonderingen voor die naar twee kanten uitwerken.

Tabel 4.7. De stoffluxen (in mg/(m².j)) voor de vijf sporenelementen in de twee goethiet scenario's voor infiltratie van rivierwater bij de Rijn (legenda als in Tabel 4.6; merk op dat de waterflux in deze situatie relatief hoog is).

scenario	Cd	Cu	Zn	As	Cr
goethiet/all	150	20	20000	10000 / <1.0e-04	10e-02 / 10-e03
goethiet/ CaFe-mineralen	150	80	30000	10000 / <1.0e-04	3000

Tabel 4.8. Het bereik in stoffluxen (in mg/(m².j)) voor de vijf sporenelementen in vier verschillende geochemische scenario's voor de twee geohydrologische varianten van de Maas (legenda als in Tabel 4.5).

scenario	Cd	Cu	Zn	As	Cr
formatiewater/mag-all	50	2	20000 / 10000	20000 / 1.0e-4	10000 / 0.01
formatiewater/mag CaFe-mineralen	idem	5	20000	20000 / 1.0e-4	30000 / 20
formatiewater/sid CaFe-mineralen	50 / 0.5	20000 / 1.0e-4	100000 / 1000	10000 / 1.0e-4	20000 / 1.0e-4
regenwater/mag-all	100 / 20	20 / 2	15000 / 3000	50000 / 1.0e-4	10000 / 1.0e-2
regenwater/mag CaFe-mineralen	idem	idem	idem	idem	10000 / 10
regenwater/sid-all	50 / 1	300 / 3	10000 / 300	50000 / 1.0e-4	1.0e-3 / 1.0e-4
regenwater/sid CaFe-mineralen	20/1	50000 / 3	100000 / 1000	50000 / 1.0e-4	50000 / 1.0e-4

De resultaten van de berekening van de vrachten staan voor Rijn en Maas in resp. Tabel 4.9 en 4.10. De basisscenario's sideriet en magnetiet dienen in eerste instantie ter vergelijking. Eventuele verschillen tussen een basisscenario en een scenario zonder neerslaan van mineralen met sporenelementen (de zogenaamde 'alleen Ca- en Fe-mineralen' scenario's) geven aan of bij een niet-evenwichtssituatie grote verschillen kunnen ontstaan, of niet. Wanneer we de waarden voor de autonome situatie vergelijken

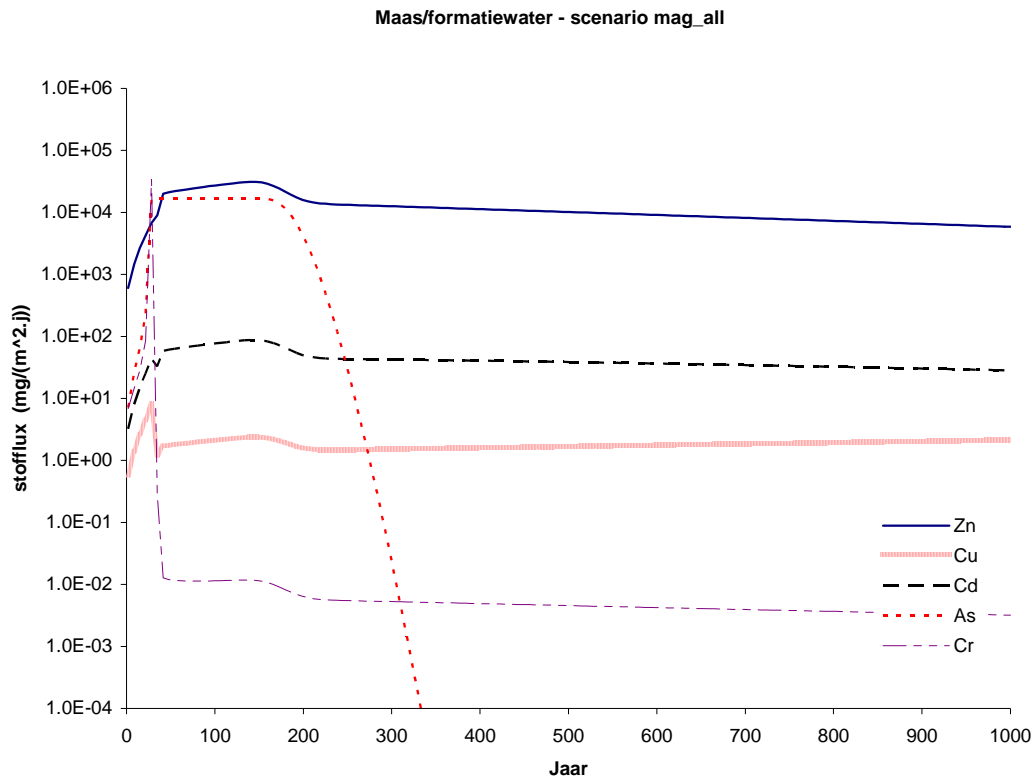
met de scenario's voor opslag in depot, dan kunnen we de volgende bevindingen noteren:

- voor de verschillende geohydrologische varianten en biogeochemische scenario's geldt dat de As-flux bij opslag in depot gedurende de eerste tientallen tot honderden jaren wezenlijk hoger is dan in de autonome situatie;
- voor de variant Rijn met middelmatige doorlatendheid geldt dat de stofflux in depot voor Cu lager is dan de autonome situatie voor Cu, voor Cd vergelijkbaar is en voor Zn, As en Cr gedurende een wezenlijke periode wezenlijk hoger is (verg. Tabel 4.9);
- voor de variant Rijn met slechte doorlatendheid is de uitkomst van de vergelijking afhankelijk van het type basisscenario in geval van Cr en Zn: voor het de basisscenario sideriet is de situatie beter, voor Cr en Zn en voor het basis-scenario magnetiet is de situatie (wat) slechter dan de autonome situatie. Voor Cd is de situatie met depot vergelijkbaar of beter en voor Cu altijd beter;
- voor de situatie bij de Maas-varianten geldt dat de situatie met depot altijd gunstiger is dan de autonome situatie voor de drie sporenmatalen Cd, Cu en Zn. In sommige basisscenario's is het verschil met de autonome situatie een factor 100 of meer. Voor Cd is het basisscenario sideriet gunstiger door immobilisatie van FeCr_2O_4 en het basisscenario magnetiet ongunstiger door de initiële desorptiepiek van chromaat als gevolg van reducerend oplossen van Fe-hydroxide;
- vergelijking op vracht tussen de autonome situatie en de situatie met depot geeft andere resultaten dan vergelijking op stofflux, want het uitstroomoppervlak is nogal verschillend tussen de autonome situatie en de situatie met depot en de waterflux is ook verschillend.

Tabel 4.9. Het bereik in de vrachten (in kg/j) voor de vijf sporenelementen in vier verschillende geochemische scenario's voor de twee geohydrologische varianten van de Rijntakken en de autonome situatie (legenda als in Tabel 4.6).

Scenario	Cd	Cu	Zn	As	Cr
autonoom	5.13	96.2	206	0.0087	54
middelmatig/mag-all	10 / 3	15 / 1.5	2000 / 200	1000 / 1e-4	500 / 2e-5
middelmatig/mag-CaFe-mineralen	40 / 10	4 / 8	10000 / 1000	2000 / 1e-4	5000 / 100
middelmatig/sid-all	2 / 10	20 / 1	2000 / 30	2000 / 1e-4	100 / 1e-5
middelmatig/sid-CaFe-mineralen	1 / 5	10000 / 0.03	50000 / 50	idem	10000 / 0.5
slechtdoorlatend/mag-all	7.5	0.75 / 0.38	750	7500 / 1e-5	7500 / 1e-5
slechtdoorlatend/mag-CaFe-mineralen	idem	idem	idem	idem	7500 / 7.5
slechtdoorlatend/sid-all	0.4	6	7.5	750 / 1e-5	1e-5
slechtdoorlatend/sid-CaFe-mineralen	idem	4000 / 0.1	7500 / 0.5	1500 / 1e-5	7500 / 1e-6

Een algemene bevinding is dat het gunstig is voor een situatie met depot als er weinig regionaal grondwater door het depot gaat, d.w.z. dat het depot een lage doorlatendheid heeft of dat het regionale grondwater gedraineerd wordt alvorens het door het depot kan stromen. Isolerende maatregelen zijn dus gewenst bij depots met zandige grond (vergl. Hoofdstuk 5).



Figuur 4.13. Stoffluxen voor de vijf sporenelementen uit het depot voor Maas-variant in geval van het basisscenario magnetiet met instroom van formatiewater.

Tabel 4.10. Het bereik in de vrachten (in kg/j) voor de vijf sporenelementen in vier verschillende geochemische scenario's voor de twee geohydrologische varianten van de Maas en de autonome situatie (legenda als in Tabel 4.6).

scenario	Cd	Cu	Zn	As	Cr
autonoom	8.5	80	1250	0.011	27
formatiewater/mag-all	0.4	0.02	150 / 75	150 / 1e-6	75 / 1e-4
formatiewater/mag-CaFe-mineralen	idem	0.04	150	150 / 7.5E-07	230 / 1.5E-01
formatiewater/sid-CaFe-mineralen	0.4 / 0.004	150 / 1e-6	750 / 7.5	75 / 1e-6	150 / 1e-6
regenwater/mag-all	1.5 / 0.3	0.3 / 0.03	200 / 50	750 / 1e-6	150 / 1e-4
regenwater/mag-CaFe-mineralen	idem	idem	idem	idem	150 / 0.1
regenwater/sid-all	0.75 / 0.01	5 / 0.05	150 / 5	750 / 1e-6	1e-5 / 1e-6
regenwater/sid-CaFe-mineralen	0.3 / 0.01	750 / 0.05	1500 / 15	idem	750 / 1e-6

4.7 Engineering scenario's

Drie zogenaamde engineering-scenario's zijn doorgerekend met een magnetiet- en een sideriet-situatie. Met betrekking tot het kunnen neerslaan van mineralen met sporenelementen zijn voor de drie scenario's bewust verschillende aannames gedaan. Voor de scenario's 'gipstoevoeging' en 'schoon-na-vies' is aangenomen dat sporenelementen kunnen neerslaan. Bij de gipstoevoeging gaat het om de mogelijke vastlegging van sporenelementen als sulfide en moet secundaire vastlegging in mineralen meegenomen worden om dit te kunnen adresseren. Bij schoon-na-vies is vergelijking met de basisscenario's gewenst, ofwel ook het optreden van mineraalneerslag. Voor het scenario 'sliblaag' is het juist interessant als er geen secundaire neerslag met sporenelementen mogelijk is: wat is het effect van de sliblaag als maatregel om de grondwaterbelasting te beperken uitgaande van een relatief hoge belasting zonder sliblaag, ofwel in een situatie zonder vorming van secundaire mineralen met sporenelementen.

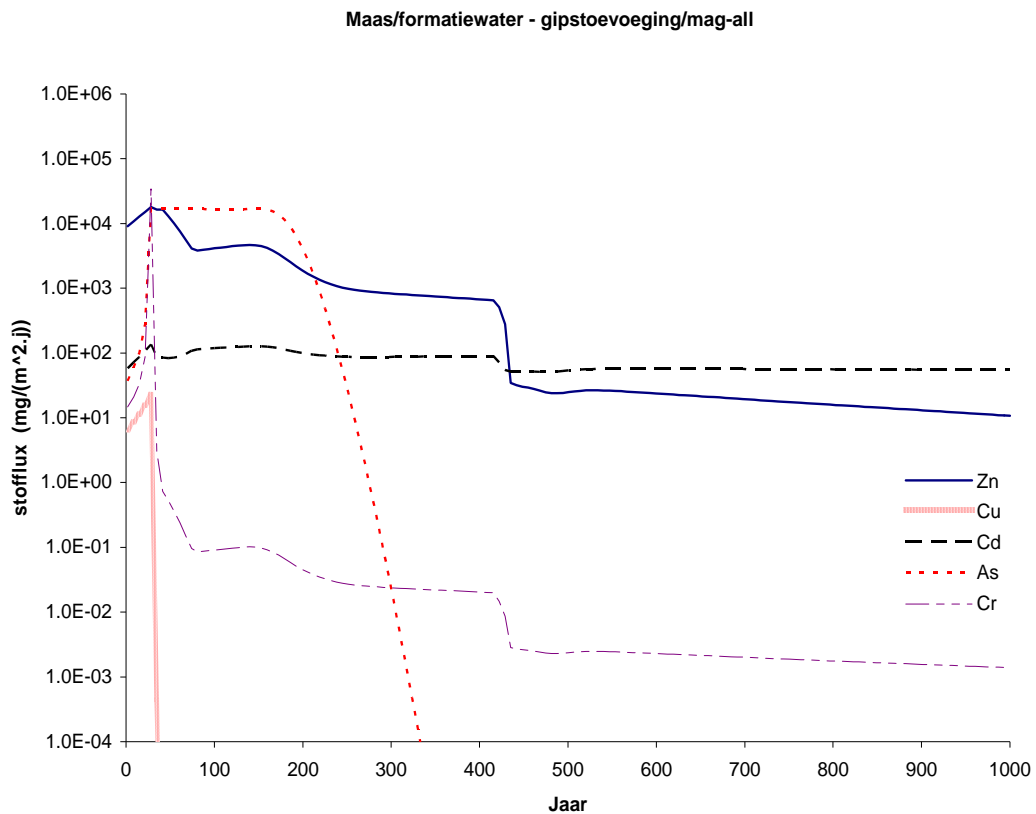
De vergelijking met de andere scenario's kan gemaakt worden op basis van de stofflux of op basis van de vracht. Aangezien de relatie tussen stofflux en vracht bepaald is door de geohydrologische uitgangspunten en niet door de geochemische uitgangspunten, is het niet nodig om ze beide te vergelijken. Hier is ervoor gekozen om de vergelijking te maken op basis van stoffluxen (Tabel 4.11). Hieronder worden de uitkomsten per scenario ook kort besproken, waarbij vooral ingegaan wordt op de gevolgen voor de vijf sporenelementen.

Tabel 4.11. Stoffluxen (in mg/(m².j)) voor de drie engineering-varianten bij de Maas met instroming van formatiewater voor sideriet en magnetiet-scenario met (gipstoevoeging, schoon na vies) dan wel zonder (sliblaag) eventueel neerslaan van sporenelementen.

scenario	Cd	Cu	Zn	As	Cr
gipstoevoeging/mag-all	100	10 / 1.0e-4	10000 / 20	20000 / 1.0e-4	30000 / 1.0e-2
gipstoevoeging/sid-all	100 / 10	1 / 1.0e-4	30 / 0.3	30000 / 0.01	0.01 / 1.0e-4
schoon na vies/mag-all	30	0.3	15000 / 8000	20000 / 1.0e-4	10000 / 0.01
schoon na vies/sid-all	3 / 0.2	1 / 1.0e-2	1000 / 100	10000 / 1.0e-4	1.0e-4
sliblaag/mag-CaFe-mineralen	20	0.1	10000	20000 / 1.0e-4	0.8 / 0.01
sliblaag/sid-CaFe-mineralen	10 / 0.01	80 / 0.01	50000 / 1	20000 / 1.0e-4	100 / 0.01

Bij het gips-scenario lost SO₄ op dat door de mineralisatie van organisch materiaal wordt gereduceerd naar sulfide. Het sulfide slaat voornamelijk neer als Fe-sulfide, maar ook Zn en Cu slaan neer als sulfide. De oplosbaarheid van Cd-sulfide wordt niet overschreden waardoor Cd een vergelijkbaar patroon geeft als in de twee basisscenario's. Er is geen effect op As want As kan in het model geen binding vormen met sulfide. In werkelijkheid is er mogelijk wel sprake van sorptie aan Fe-sulfides. De situatie voor Cr is vergelijkbaar met de basisscenario's: een hoge piekconcentratie na 20 jaar en een scherpe daling binnen 50 jaar waarna de concentratie laag blijft. Na 300 (magnetiet-situatie) of 380 jaar (sideriet-situatie) is het gips opgebruikt. In de sideriet-situatie is er dan een As-piek, omdat Fe-oxide tegelijk met het gips opgebruikt is en de sorptiecapaciteit voor As daarmee verdwenen is. De Cu-concentratie blijft na 300 danwel 380 jaar laag door de geringe oplosbaarheid van CuS. De Zn-concentratie neemt in de sideriet-situatie weer wat toe. Het toevoegen van gips is dus gunstig voor het vasthouden van Cu en Zn, en waarschijnlijk ook As. Het laatste komt niet naar voren in de modelresultaten, omdat de binding van As met sulfide niet in het model zit. De cadmium-mobiiteit wordt niet noemenswaardig beïnvloed door gipstoevoeging.

Het is ook interessant om op te merken dat de hoeveelheid toe te voegen gips vooral afhankelijk zou moeten zijn van de afbraaksnelheid van het OM: er kan niet meer SO₄ gereduceerd worden dan er mineralisatie van OM plaats vindt. Een eventueel overschot aan gips leidt tot extra Ca en SO₄ in het poriewater, wat in algemene zin ongewenst is. Oplossen van gips veroorzaakt ook kalkneerslag, want de toename van de Ca-concentratie leidt tot oververzadiging ten aanzien van calciet en dientengevolge tot kalkneerslag.



Figuur 4.14. Stofflux voor Maas-variant met instroom van formatiewater in geval van toevoeging van gips en neerslaan van magnetiet.

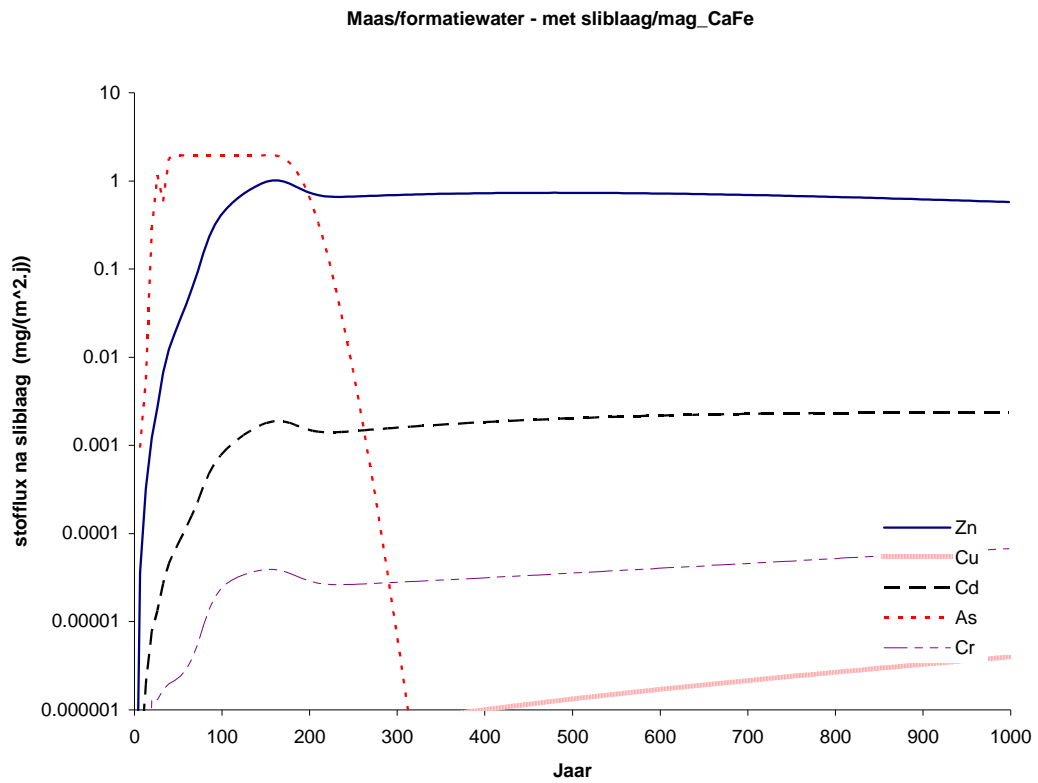
De macrogeochemische processen zijn in het schoon-na-vies scenario gelijk aan het vergelijkbare geochemische scenario met volledig gemengde grond, want aan de macrochemische condities is niets veranderd. De diverse redox- en andere processen zijn dus ook identiek ten aanzien van de hoofdcomponenten. In de magnetiet-situatie is er voor Cr en As geen (wezenlijk) verschil tussen het 'schoon-na-vies' scenario en het basisscenario (verg. Fig. 4.14 met 4.13). Voor Zn is de stofflux minder dan een factor 2 kleiner, voor Cd een factor 2 en voor een Cu een factor 5. De verlaging van de stofflux houdt consequent gedurende 1000 jaar aan. Voor de sideriet-variant valt de vergelijking niet te maken, omdat het basisscenario sideriet niet wil convergeren voor de variant Maas-formatiewater.

Het storten van de meest verontreinigde grond aan de stroomopwaartse kant leidt dus tot een lagere stofflux voor de zware metalen, omdat de sorptiecapaciteit van de minder verontreinigde grond als extra buffer werkt ten opzichte van de normale situatie. De verandering is wezenlijk, maar niet erg spectaculair. Dat komt ook doordat de verschillen tussen meer en minder verontreinigde grond voor sommige sporenelementen niet zo groot zijn: Cr bij de Maas is erg weinig verschillend tussen de zones en Cd of Zn in de bovenste bodemhorizont verschilt een factor 8-10. Koper en As liggen hier tussenin.

In het scenario met sliblaag ligt er een organisch-rijke laag aan de stroomafwaartse kant van het depot, die een hoge sorptiecapaciteit voor zware metalen kent. De situatie is beschouwd zonder neerslag van secundaire mineralen met sporenelementen om het

effect van de sliblaag te maximaliseren. De macrochemische condities met sliblaag zijn vergelijkbaar met de normale scenario's zonder neerslag van mineralen met sporenelementen: in het depot zijn de condities identiek en pas aan het eind van de stroombanen in de sliblaag is sprake van een veranderende situatie.

Het effect van een schone sliblaag is verschillend voor de metalen Cu, Zn, Cd en Cr(III). Dit wordt het meest duidelijk als we de stofflux net stroomopwaarts van de sliblaag vergelijken met die direct stroomafwaarts en kan het best geïllustreerd worden voor de magnetiet-situatie (Fig. 4.15). De daling voor Cu gedurende minstens 1000 jaar is met een factor 1000 zeer geprononceerd. Voor Cr dat voornamelijk als Cr(III) voorkomt en dus door kationuitwisseling beïnvloed wordt, is de verlaging met een factor 100 ook fors. De verlaging voor Zn en Cd is minder groot, ongeveer een factor 10 na ongeveer 150 jaar. Door de bufferende werking van de sliblaag stijft de flux voor deze twee zware metalen, evenals voor Cr en Cu wel beduidend langzamer na de sliblaag dan voor de sliblaag. Na 1000 jaar is de flux voor Cd en Zn vergelijkbaar met de situatie zonder sliblaag maar voor Cr en Cu blijft de flux veel lager. Voor As is er geen verschil omdat As niet door kationuitwisselingsreacties beïnvloed wordt. De door de sliblaag veroorzaakte verschillen voor de sideriet-situatie zijn vergelijkbaar met de magnetiet-situatie. Het eerste stadium met de geleidelijke toename in flux duurt met 300 jaar langer bij de sideriet-situatie; de verschillen voor en na de sliblaag zijn verder vergelijkbaar. De aanwezigheid van een (schone) sliblaag aan de stroomafwaartse kant van een depot heeft dus een gunstig effect op de grondwaterbelasting van een depot. Zoals in Hoofdstuk 6 uitgewerkt moet wel verzekerd zijn dat het grondwater ook daadwerkelijk door een sliblaag gaat en er niet omheen stroomt (bijv. als de sliblaag onderbroken is).



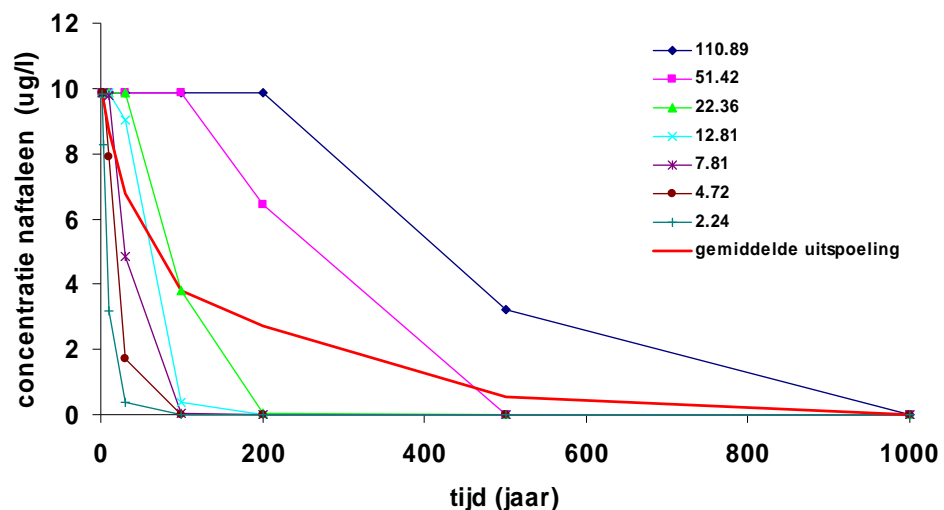
Figuur 4.15. Stofflux voor Maas-variant met instroom van formatiewater, neerslaan van magnetiet en aanwezigheid van een sliblaag.

5 Uitspoeling bij berging in depot: PAK-verbindingen

5.1 Desorptie en uitspoeling

Naar analogie met de situatie voor de sporenelementen is bij het bepalen van de uitspoeling uit depot rekening gehouden met verschillen in stroombaanlengte in het depot (Fig. 3.3). Voor de PAK-verbindingen wordt in eerste instantie uitgegaan van een situatie zonder afbraak, zoals beargumenteerd in paragraaf 3.5.2. Vervolgens wordt het effect van afbraak van PAK's verkend.

Figuur 5.1 geeft als voorbeeld de doorbraakcurve van naftaleen voor het bereik aan stroombaanlengten van infiltrerend Rijnwater, zoals zich dat voordoet in de situatie "Rijn+neerslag". De gemiddelde concentratie die uit het depot komt met het Rijnwater, is ook weergegeven. Naarmate de stroombaan langer is, duurt het langer voordat de aanwezige verontreiniging uitgespoeld is en de concentratie daalt. Dit komt doordat de aanwezige verontreiniging moet uitspoelen. De gemiddelde uitspoeling kent een snelle afname die vervolgens afvlakt. Binnen 1000 jaar is naftaleen uitgespoeld uit het depot.



Figuur 5.1. Uitspoelcurve van naftaleen uit depot voor verschillende stroombaanlengtes (in m) van infiltrerend Rijnwater met middelmatige hoge doorlatendheid van het depot.

Figuur 5.2 vergelijkt de gemiddelde concentraties van de drie PAK's van het uitstromende grondwater voor de hydrologische situatie met hoge, middelgrote en lage doorlatendheid (respectievelijk Rijn, Rijn+neerslag en neerslag; Tabel 3.2) met de autonome situatie. Voor de beginsituaties geldt dat voor alle drie PAK's de concentraties minder dan een factor 10 lager dan de interventiewaarde zijn en een factor 20 - 100 boven de streefwaarde liggen (verg. Tabel 2.6).

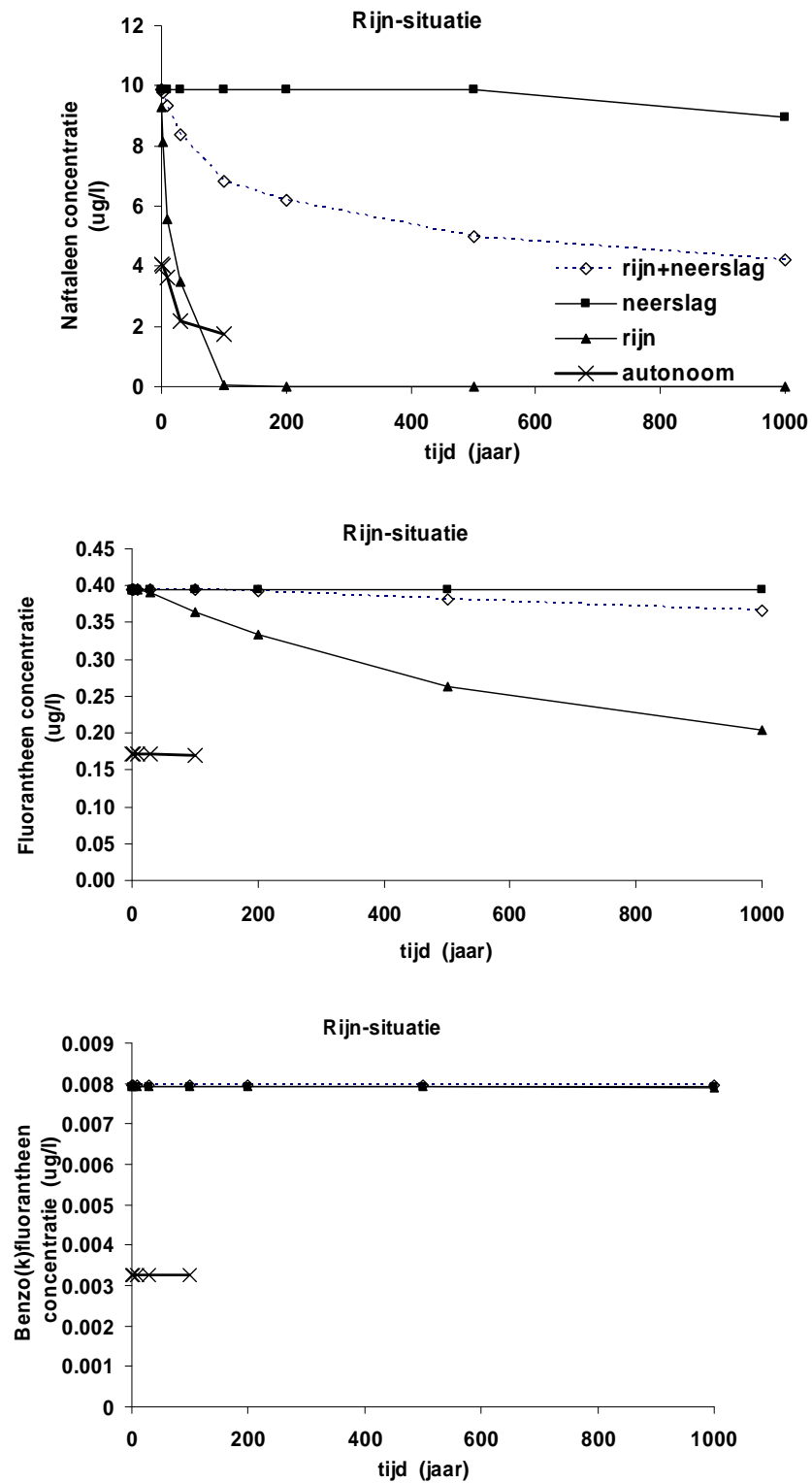
We zien dat voor de Rijn-situatie de daling in de tijd het grootst is en voor de neerslag-situatie het laagst. Dit komt doordat de waterflux voor de eerste ook het hoogst is en voor de laatste het laagst. We zien ook dat de concentratiedaling afneemt met toenemende K_{oc} van de PAK: benzo(k)fluorantheen als zware PAK raakt niet gedesorbeerd binnen de gestelde tijdsperiode van 1000 jaar. De concentratie in de autonome situatie is ongeveer een factor 2 lager dan in de situatie met opslag in depot. Dit komt door de herverdeling die optreedt bij het mengen van schone grond met

verontreinigende grond en humusrijke grond uit de top van de bodem met humusarme grond van grotere diepte. Het resultaat van de menging van dekgrond is desorptie van PAK en een concentratietoename ten opzichte van de autonome situatie, wat een ongunstig effect is.

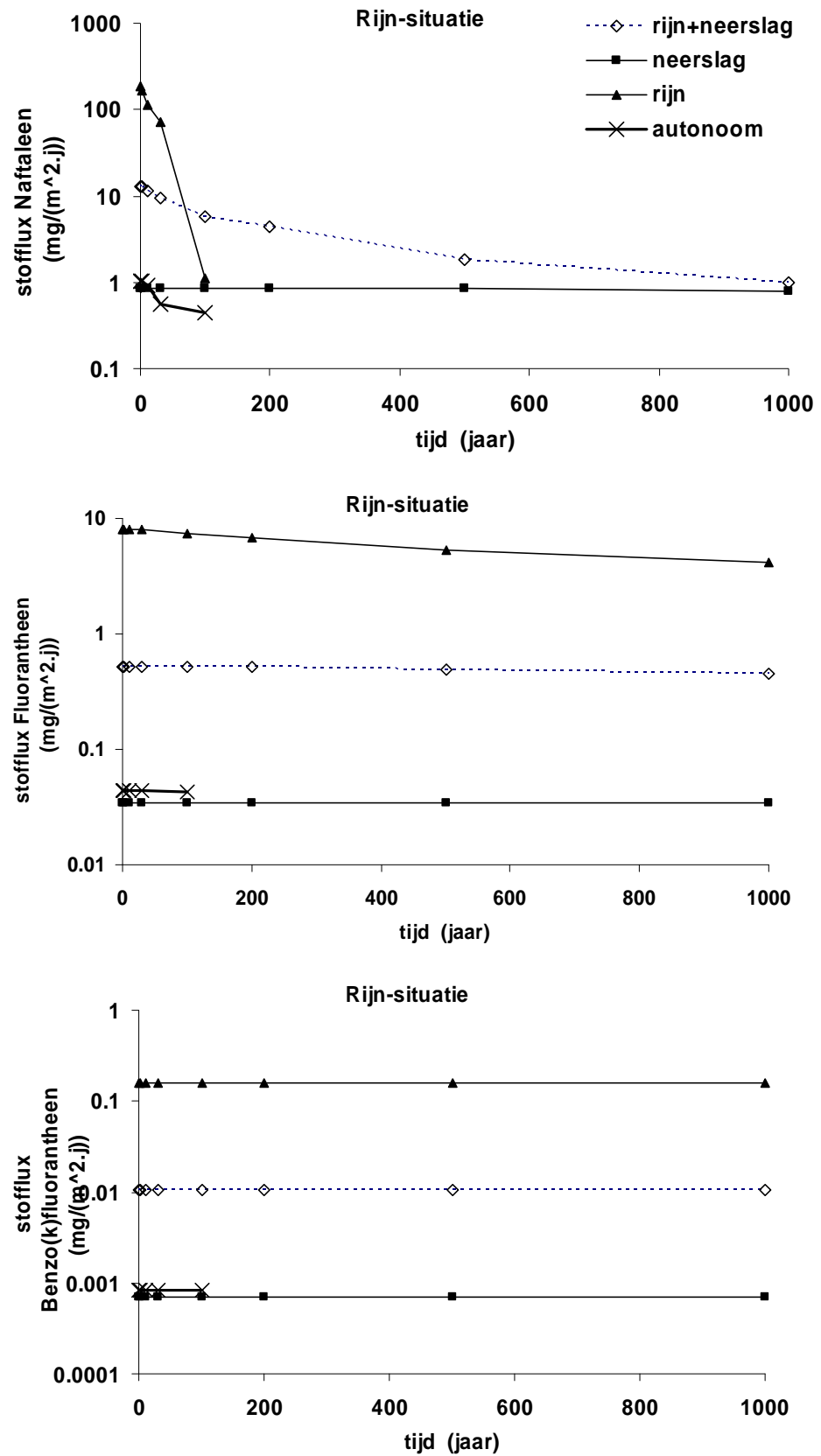
Bij het opstellen van de stoffluxen (Figuur 5.3) zijn dezelfde principes gehanteerd als voor de sporenelementen. Het onderlinge verschil tussen de drie hydrologische situaties is telkens ongeveer een factor tien en de neerslag-situatie is zo goed als gelijk aan de autonome situatie. Dit laatste is logisch, aangezien de voeding van 0,7 mm/dag ook (vrijwel) gelijk is: 0,7 mm/dag of iets minder. Het is duidelijk dat de situatie bij opslag een hogere flux naar het omringende grondwater geeft dan de autonome situatie. Dit hangt samen met het feit dat in depot de gemengde grond direct tegen het grondwater aanligt. Uitspoeling uit depot geeft daarmee automatisch belasting van het grondwater. Voor de autonome situatie ligt de grond die het meest verontreinigd is met PAK's in de eerste 25-50 cm onder maaiveld en daarmee ruim boven de grondwaterspiegel (verg. Fig. 2.1 en 2.2). Het sorptiefront zakt door de in het algemeen hoge distributiecoëfficiënt van PAK's relatief langzaam naar het grondwater toe. Voor de Rijn-situatie (hoge doorlatendheid) geldt ook dat naftaleen compleet desorbeert binnen 200 jaar.

De situatie voor de Maas is anders dan voor de Rijn en is in geval van naftaleen geïllustreerd in Figuur 5.4. Bij de grondwater-situatie is er sprake van een constante concentratie zonder daling in 1000 jaar door complete desorptie. Bij de neerslag-situatie hebben we te maken met zeer korte tot lange stroombanen. Bij de korte treedt meteen complete desorptie op. Als gevolg daarvan daalt de gemiddelde concentratie gelijkmatig in de tijd. De beginconcentratie bij opslag in depot is hoger dan in de autonome situatie door de herverdeling van PAK, net als bij de Rijn. De (begin)concentratie bij de depot-varianten ligt een factor 2 tot 5 onder de interventiewaarde.

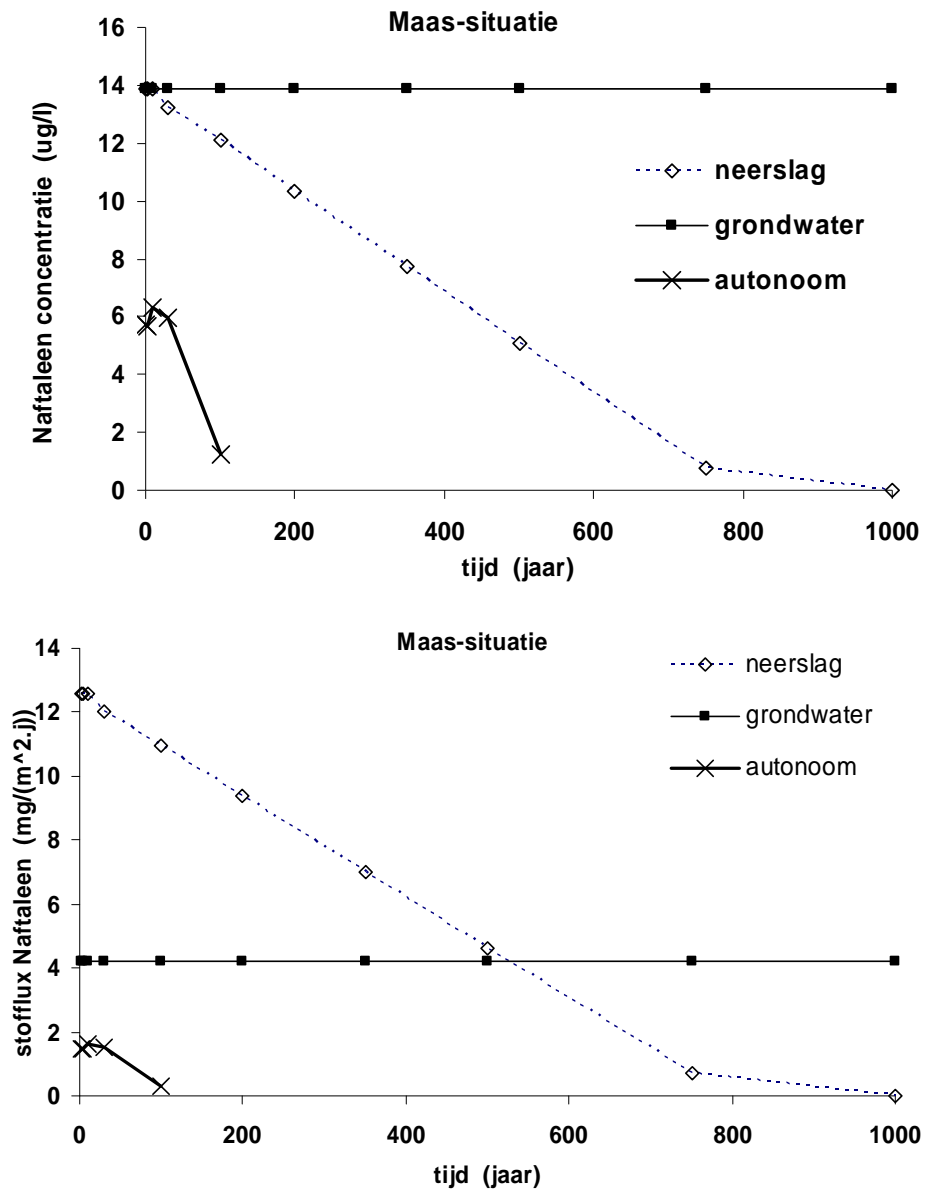
De stofflux is voor de twee hydrologische situaties ook anders: bij de neerslag-situatie is er sprake van een hoge flux die binnen 1000 jaar geleidelijk afneemt naar 0 en bij de grondwater-situatie hebben we een constante flux die na 1000 jaar pas zal afnemen. Voor fluorantheen en benzo(k)fluorantheen treedt geen complete desorptie op en blijven zowel de concentraties als de stoffluxen constant in de tijd over 1000 jaar.



Figuur 5.2. Gemiddelde PAK-concentratie van uitstromend grondwater voor de drie geohydrologische situaties van de Rijn in vergelijking tot de autonome situatie.



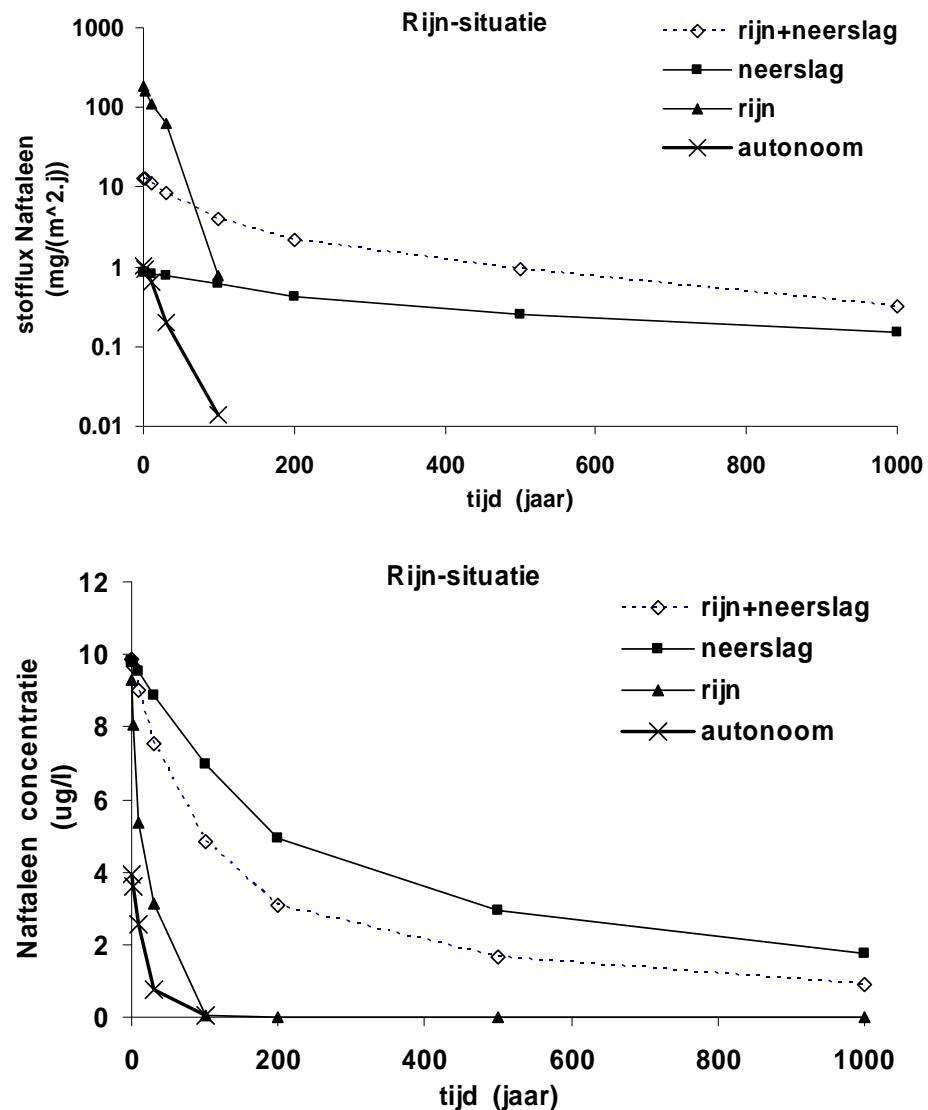
Figuur 5.3. Gemiddelde flux voor de drie geohydrologische situaties van de Rijn in vergelijking tot de autonome situatie voor de drie PAK-verbindingen.



Figuur 5.4. Gemiddelde naftaleenconcentratie van uitstromende grondwater en bijbehorende stofflux voor de twee hydrologische situaties van de Maas in vergelijking tot de autonome situatie.

5.2 Effect van afbraak

Het effect van afbraak is bepaald voor een halfwaardetijd van 200 jaar (Fig. 5.5). Voor de sterk immobiele PAK's leidt afbraak uiteraard tot een graduele afname van de concentratie in de tijd en daarmee ook tot een graduele afname van de stofflux. Voor naftaleen is sprake van een snellere daling waarbij een combinatie van complete desorptie en afbraak samen controlerend zijn. De onderlinge verschillen tussen de drie PAK's en de verschillende hydrologische situaties blijven gehandhaafd, zolang de afbraakconstante gelijk is. Daarom is de situatie voor de andere twee PAK-verbindingen ook niet geplot in Figuur 5.5.



Figuur 5.5. Verloop van de concentratie en de stofflux bij het optreden van afbraak voor naftaleen en benzo(k)fluorantheen voor de Rijn-situatie.

Voor de autonome situatie is de halfwaardetijd gesteld op 20 jaar, ook ongeacht de PAK-component. De concentratie-afname is hierdoor sneller dan bij de situatie bij opslag in depot. De autonome situatie is daarmee ook gunstiger dan de situatie in depot. Dit zal een algemeen geldige situatie zijn: afbraak van PAK in anaerobe condities zal langzamer zijn dan in aerobe condities. Aangezien voor de bodem onder autonome condities meer aerobie heerst dan bij opslag in depot, betekent dit dat het meenemen van afbraak gunstiger uitpakt voor de autonome situatie dan voor de situatie met opslag in depot. Het is in dit licht ook niet verantwoord om situatie bij opslag in depot met afbraak te vergelijken met een autonome situatie zonder afbraak. De voorkeur gaat echter uit naar het vergelijken van de situaties zonder rekening te houden met afbraak. De meest waarschijnlijke situatie op een tijdstermijn tot 1000 jaar is immers een situatie zonder PAK-afbraak.

In deze benadering is geen rekening gehouden met het verdwijnen van bulk organisch materiaal (OM) als sorptiemateriaal voor PAK. In de scenario's voor sporenelementen is bij de middelmatige afbraaksnelheid gerekend met een halfwaardetijd van 530 jaar. In dat geval wordt de distributiecoëfficiënt binnen honderden jaren ook twee keer zo klein. Dit heeft op de doorbraak van fluorantheen en benzo(k)fluorantheen niet zo heel veel effect, want de distributiecoëfficiënt blijft hoog. Voor naftaleen zal het wel enig effect hebben en treedt snellere uitspoeling op bij een concentratie die maximaal twee keer hoger wordt. Als de afbraaksnelheid van OM wezenlijk hoger gesteld wordt, dan kan het verdwijnen van sorptiemateriaal ook leiden tot desorptie en hogere concentraties van de zwaardere PAK's.

6 Het effect van depotvorm en -situering op waterfluxen

6.1 Inleiding

Emissie en verspreiding van verontreiniging vanuit een depot worden behalve door de verontreinigingssituatie in het depot en de optredende biogeochemische processen ook bepaald door de geohydrologie: hoeveel grondwater stroomt er door het depot, met welke snelheid en wat zijn de richtingen. Dit hoofdstuk laat zien hoe de waterfluxen kunnen variëren afhankelijk van verschillen in:

1. de vorm van het depot;
2. al dan niet aanwezigheid van een sliblaag;
3. de ligging van het depot t.o.v. oppervlaktewatermiddelen.

Hiervoor is een numerieke modeloefening uitgevoerd die voortbouwt op de modelbenadering zoals gepresenteerd in Hoofdstuk 3. De verschillende varianten binnen de modeloefening worden vergeleken op de punten flux, herkomst en eventueel reistijd.

De vorm van het depot

De bedoelde verschillen in depotvorm betreffen met name de helling van de depots. Bij de inzet van numerieke modellering heeft het vereenvoudigen van de helling tot een verticale depotrand de voorkeur. In werkelijkheid komen hellingen voor van 1:4 en zelfs 1:10. De vraag is in hoeverre deze verschillen de waterflux door een depot beïnvloeden.

De aanwezigheid van een sliblaag

In de periode voorafgaand aan het in gebruik nemen van het depot, kan een sliblaag zijn ontstaan op de bodem van het depot. Met name bij gebruik van oude grind- of zandwinputten is de kans groot dat een dergelijke sliblaag zich heeft gevormd. Omdat slib, naast een lage doorlatendheid, andere biogeochemische eigenschappen heeft dan het omringende materiaal, is het van belang gegevens over de waterflux door deze laag te hebben. Aanvullend is gekeken wat het effect is wanneer het depot in z'n geheel (bodem en wanden) wordt voorzien van een slechtdoorlatende kleilaag.

De ligging van een depot t.o.v. oppervlaktewatermiddelen

In de hoofdstukken 3 en 4 is gewerkt aan de hand van twee van elkaar verschillende grondwatersituaties, namelijk één die karakteristiek is voor de Rijn en één voor de Maas in Limburg. Bij de Rijn wordt uitgegaan van infiltratie vanuit de rivier. De Maas in Limburg kent een tegengestelde situatie: de rivier draineert het grondwater uit de omliggende formatie (zie Figuur 3.1 en 3.4).

6.2 Modelopbouw

De modeloefening wordt uitgevoerd met een in Modflow opgebouwd 2-D model (dwarsdoorsnede) van het depot. Hierbij is uitgegaan van een dekgronddepot van ca. 1,5 miljoen m³ met een lengte van 500 m, een dikte van ca. 12 m en met een breedte aan maaiveld die afhankelijk is van de gekozen helling. Onderstaande tabel geeft de vorm van de verschillende depots weer, waarbij uitgegaan is van eenzelfde doorsnede.

Tabel 6.1 Opbouw van de drie depots

Helling	bodembreedte	hellingbreedte	Verhouding
	[m]	[m]	helling / bodem
Verticaal	250	0	0
1:4	202	96	0,48
1:10	130	240	1,85

Het depot ligt op enige afstand van de rivier in het watervoerende pakket (WVP) dat aan de onderkant wordt afgesloten door een scheidende laag. De bovenzijde van het model heeft een grondwateraanvulling van 0,7 mm/dag. De waarde van de vaste stijghoogtegradiënt over het WVP is overgenomen van de modelopzet volgens Hoofdstuk 3: voor het Rijn-systeem geldt 1,0 m op 1 km en voor het Maas-systeem is 2,0 m op 1 km aangenomen. Er is van uitgegaan dat het depot een ontwateringsysteem heeft voor overtollig regen- dan wel kwelwater.

Er zijn nog enkele andere verschillen tussen de Maas- en de Rijn-situatie. Over het algemeen is het WVP bij de Maas-situatie minder dik: in veel gevallen wordt gepoogd het depot tot onderin het WVP te laten doorlopen, aansluitend op de onderliggende scheidende laag. Daarbij liggen de doorlatendheden van het WVP bij de Maas gemiddeld hoger. Tabel 6.2 geeft de ondergrondparameters die zijn gebruikt voor het basismodel.

Tabel 6.2 Uitgangspunten betreffende doorlatendheden voor het basismodel.

Materiaal	Parameter
	doorlatendheid [m/d]
WVP	10 (Rijn-systeem) 50 (Maas-systeem)
Depot	0,5
Kleilaag	0,0001
Sliblaag	weerstand: 3000 dagen (bron: studie depot Kaliwaal)

6.3 Modelexercities Rijn-situatie

6.3.1 Vorm van de pluim in het WVP

Figuur 6.1 toont het verloop van stroombanen vanuit een Rijn-depot voor de drie verschillende depotvormen (verticaal in de figuur) en al dan niet aanwezigheid van een kleilaag rondom het volledige depot (horizontaal in de figuur). Alle stroombanen starten aan de bovenzijde van het depot.

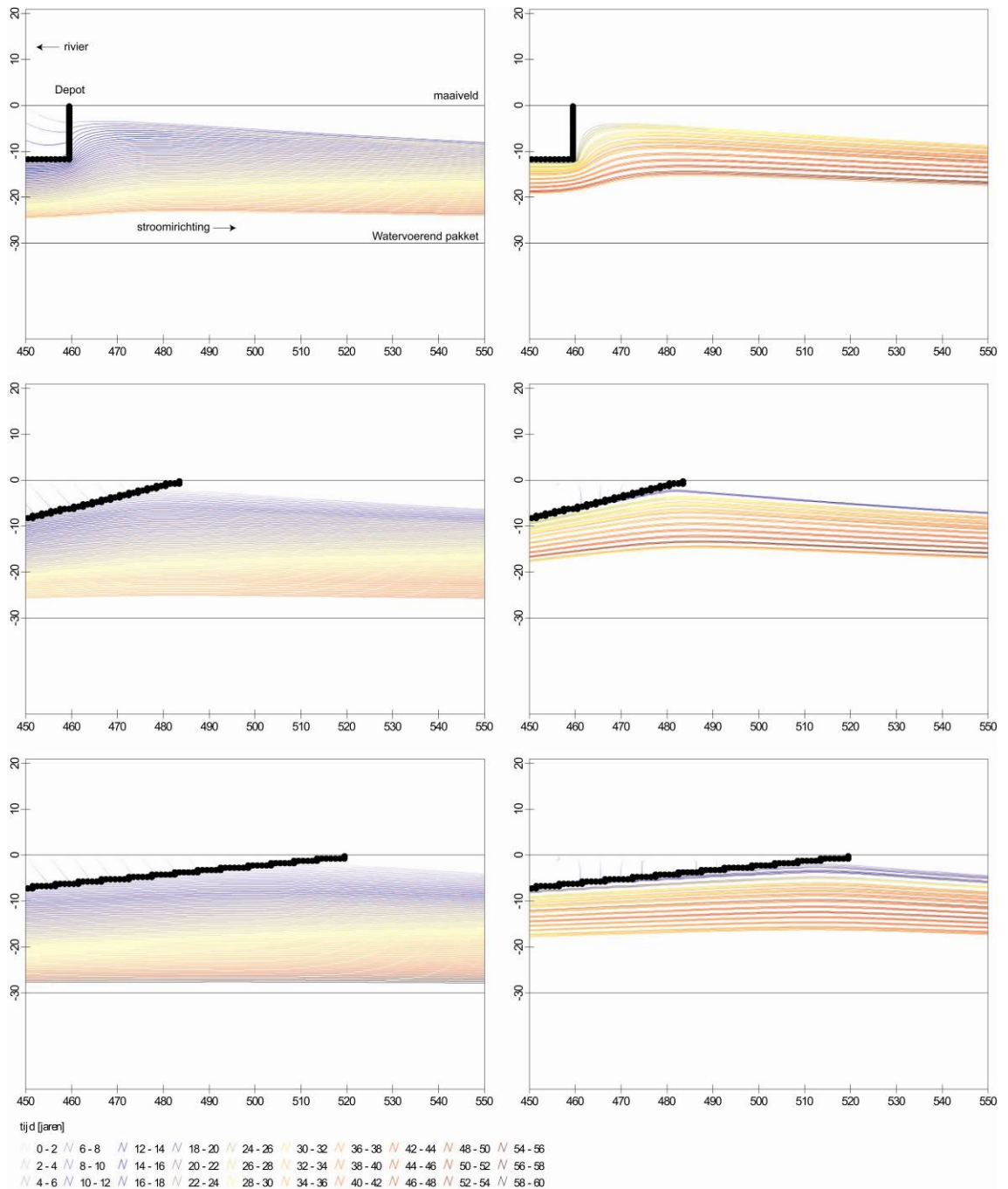
De berekeningen tonen aan dat de verticale uitbreiding (dikte) in het WVP van de pluim van grondwater uit het depot afhankelijk is van de verhouding tussen de grootte van de flux vanuit het depot en die van de regionale flux (vanuit de rivier). Hoe kleiner de depotflux des te dunner de pluim.

Het stroombanenverloop in de figuur vertoont enkele onderlinge verschillen. Allereerst is uit de figuren af te leiden dat de pluim dikker wordt wanneer de helling flauwer wordt. De verklaring daarvoor is eenvoudig: de flux door een depot met een flauwe helling is in deze benadering groter dan bij een rechte rand. Immers, bij gelijkblijvend oppervlak van het dwarsprofiel heeft een depot met flauwe hellingen een groter oppervlak aan maaiveld. Er wordt dus meer neerslagoverschot ingevangen. Een grotere flux door het depot levert een dikkere pluim.

De getrokken conclusie wordt onderstreept door een situatie te modelleren waarbij de gradiënt over het WVP vier keer zo groot is, een niet onrealistische situatie. In Figuur 6.2b is duidelijk te zien dat daardoor de pluim zich versmalt en zich bovenin het WVP bevindt. De stroomsnelheid in het WVP is toegenomen en vanwege volumebehoud zal de sneller bewegende pluim smaller worden.

In de rechterkolom van Figuur 6.1 is het effect van een slecht doorlatende kleilaag op de vorm van de pluim zichtbaar gemaakt. Door de hoge weerstand zal de grondwaterstand in het depot stijgen tengevolge van de neerslag. Een deel van het neerslagoverschot (in dit voorbeeld 50%) zal aan de bovenzijde afstromen (bijv. afgevangen door een drainagesysteem op het depot). De flux door het depot richting het WVP wordt dus minder.

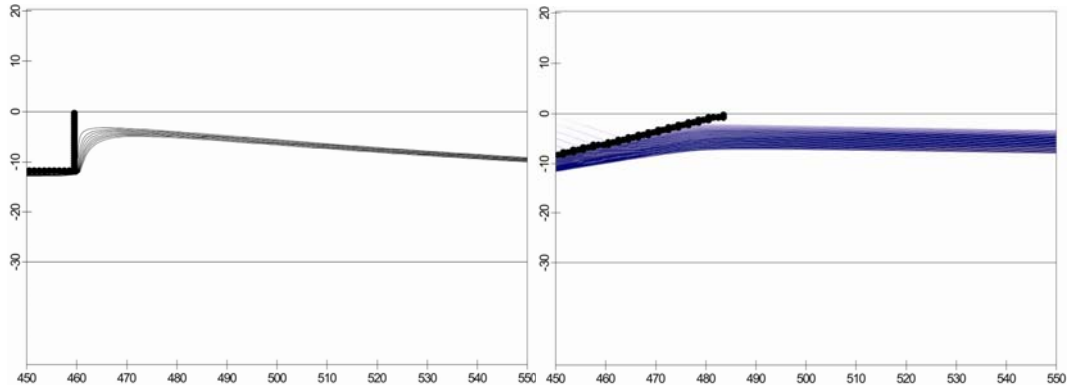
Wordt de doorlatendheid van de kleilaag verder verhoogd (factor 10) dan zal nog meer afvoer via drainage plaatsvinden (95%). De overige 5% stroomt sterk vertraagd door het depot en de kleilaag richting het WVP en zoals hierboven toegelicht, ontstaat er een smalle en ondiepe pluim (Figuur 6.2a). Het transport door het depot is nu overwegend verticaal.



Figuur 6.1. Stroombanen vanuit een Rijn-depot voor verschillende situaties: met én zonder kleilaag (kolom-richting) en verschillende vormen (rij-richting)

Het feit dat de pluim een groot deel van het watervoerend pakket (WVP) doorstroomt is als volgt te verklaren. Een minder doorlatend depot in het WVP vormt een hindernis voor rivierwater om landinwaarts te stromen. In het 2D model ontstaat daardoor een waterscheiding tussen depot en rivier: de regionale stroming onder het depot door wordt alleen nog gevoed door stroomopwaarts geïnfiltreerde neerslag en niet meer door rivierwater (een dergelijke situatie zal zich in werkelijkheid slechts over een beperkte deel van de depotlengte voordoen, omdat het grondwater dan ook zijdelings om het depot kan stromen). Het aandeel depotwater in de flux door het WVP is hierdoor erg groot en daarmee het aandeel van de pluim.

Een ander fenomeen is dat bij een flauwer wordende helling de bovenzijde van het depot waar de stroombanen starten breder wordt. Extra depotbreedte leidt er vervolgens toe dat de zone tussen depot en rivier waar regenwater kan infiltreren, juist kleiner wordt: de flux door het depot gaat overheersen.



Figuur 6.2. Strooming in extreme situaties: (a) doorlatendheid kleilaag 10 x lager en (b) gradiënt in WVP 4x zo groot.

6.3.2 *Strooming in het depot in de uitgangssituatie*

Tabel 6.3 geeft een overzicht van de variatie in depotfluxen bij verschillende depotvormen. Opvallend is dat bij het depot met helling 1 : 4 de totale depotflux hoger ligt dan bij de niet realistische situatie met een verticale depotrand (53 t.o.v. 36). De depotflux is dan wel hoger maar tegelijkertijd wordt het aandeel neerslagwater in de totale depotflux verhoudingsgewijs kleiner. Het aandeel daalt van 89% naar 72%. Wat ook opvalt, is dat de hoeveelheid neerslagwater in verhouding toeneemt bij een minder steile helling; een breder depot vangt immers meer neerslagwater in. Overigens blijkt een verschil in helling minder effect te hebben op de verhouding tussen het verticale en horizontale transport uit het depot. In beide gevallen verlaat een percentage van 67% tot 70% het depot via verticaal transport bij de hier gehanteerde doorlatendheden. Stroombanen doen er nu zo'n 12 jaar over om de bodem te bereiken. Hoe flauwer de helling hoe hoger de verhouding hellingoppervlak/bodemoppervlak. De resultaten laten duidelijk zien dat bij een flauwer wordende helling meer verticaal transport via de hellingen plaatsvindt.

Tabel 6.3. Overzicht van depotfluxen voor het basismodel.

Helling	totale depotflux [x 1000 m ³ /jaar]*	Aandeel neerslag	Horizontale flux uit het depot	Verticale flux uit het depot	deel verticale flux via de helling
verticaal	36	32 (= 89%)	20%	80%	n.v.t.
1:4	53	38 (= 72%)	33%	67%	29%
1:10	57	47 (= 83%)	30%	70%	57%

* bij een depot van 500 m lang met overal de eigenschappen van de beschouwde dwarsdoorsnede

Wanneer bodem en helling van het depot volledig worden bedekt met een kleilaag wordt de stijghoogte in het depot zo hoog dat er geen Rijnwater meer door het depot stroomt. Bij een deponthelling van 1:4 stroomt dan 94% van het depotwater verticaal het depot uit. Stroombanen doen er dan duidelijk langer over om de bodem te bereiken,

zo'n 25 jaar. Neemt de gradiënt in het WVP toe dan zal een groter aandeel Rijnwater door het depot stromen. Bij een gradiënt van 4 m/km (was 1,0) is de depotflux 3 keer zo groot maar nog steeds stroomt 50% van het water via de onderrand het depot uit.

6.3.3 Effect van de sliblaag

Het effect van een sliblaag op de fluxen in het depot is in Tabel 6.4 weergegeven. Bij vergelijking met het basismodel (Tabel 6.3) vallen de volgende zaken op:

- Een depot met sliblaag en een helling van 1:4 geeft ca. 10% minder waterflux door het depot dan situatie zonder sliblaag. De isolerende werking van een sliblaag op de bodem van een depot is dus maar beperkt en neemt af naarmate de helling geringer is;
- de verhouding tussen verticale en horizontale flux is gevoelig voor de aan- of afwezigheid van een sliblaag. Bij aanwezigheid van een sliblaag geldt dat hoe steiler de helling van het depot, des te minder verticale flux door de slibbodem gaat;
- het modelleren met een verticale depotrand leidt tot onderschatting van de totale depotflux en overschatting van het aandeel regenwater door het depot;
- de afname van het aandeel 'verticale flux' wordt uiteraard veroorzaakt door de slechtdoorlatende sliblaag.

Tabel 6.4: Overzicht van depotfluxen voor het basismodel inclusief sliblaag

Helling	Totale depotflux [x 1000 m ³ /jaar]*	t.o.v. flux in het basismodel	Aandeel neerslag	Horizontale flux uit het depot	Verticale flux uit het depot	Flux door de horizontale sliblaag
verticaal	33	91%	97%	75%	25%	25%
1:4	48	90%	80%	38%	62%	29%
1:10	56	98%	85%	31%	69%	22%

* bij een depot van 500 m lang met overal de eigenschappen van de beschouwde dwarsdoorsnede

6.4 Beschouwing Maas-situatie in Limburg

Het verschil tussen de Maas-situatie en de hiervoor beschouwde Rijn-situatie is groter dan alleen het verschil in uitgangspunt dat de Rijn overwegend infiltreert en de Maas overwegend draineert. De dikte van het WVP bij de Maas in Limburg is meestal kleiner dan die rond de Rijn en de doorlatendheid van het materiaal is beduidend groter.

Wanneer niet al het materiaal in het WVP geschikt is voor winning zal het depot niet tot aan de onderzijde van het WVP worden doorgezet. Bij het dekgronddepot Lomm is dat het geval en is er voor gekozen om een stroomopwaarts gelegen deel van het depot over de hele diepte van het WVP door te zetten.

Omdat (een deel van) het WVP door het slechter doorlatende depot wordt vervangen zal er opstuwning voor het depot ontstaan. Wanneer rondom het depot ook nog een kleilaag wordt aangelegd neemt die opstuwning nog meer toe. Dit effect is met een 2D-model niet eenvoudig en realistisch genoeg te beschrijven. In werkelijkheid zal een deel van de regionale stroming om het depot heen buigen richting de rivier en afhankelijk van de weerstand van de scheidende laag en de diepere stijghoogte kan ook een deel richting het 2^e WVP stromen.

De inschatting is wel dat in de Maas-situatie ontwateringsmiddelen op en rond het depot van invloed kunnen zijn op de grondwaterstroming. Zo zal de aanleg van een kwelsloot stroomopwaarts van het depot regionale stroming afvangen en de opstuwning verminderen. Diepere stroombanen die niet worden ingevangen maar door het depot gaan blijken (afhankelijk van de doorlatendheid van het depot) ondieper door het depot te kunnen stromen. Variatie in de dimensies van de kwelsloot (diepte, breedte en drainagebasis) geeft mogelijkheden om de grondwatersituatie te beïnvloeden. Drainage op het depot heeft alleen nut als het neerslagoverschot niet kan worden afgevoerd. In de geschetste Maas-situatie en met de gekozen doorlatendheid van het depot is dat geen probleem maar dat wordt anders wanneer afdichtende maatregelen worden getroffen.

7 Conclusies en aanbevelingen

De modeloefening naar het milieurendement van opslag van dekgrond in depots geeft aanleiding tot conclusies die zich direct richten op het milieurendementsvraagstuk als ook conclusies van algemene aard omtrent uitloging en verspreiding uit depots. Voor het laatste gaat het ook om het procesinzicht en de karakterisatie van de verontreinigingssituatie.

PAK-verbindingen

Voor het milieurendement van opslag van dekgrond in depots ten aanzien van de grondwaterbelasting gelden voor PAK-verbindingen de volgende conclusies:

1. de PAK-concentraties van het uittredende poriewater liggen bij opslag in depot ruim boven de streefwaarde en binnen een factor 10 onder de interventiewaarde. Voor de autonome situatie liggen de concentraties van het bodemvocht dat uitspoelt naar het grondwater in het algemeen tussen streef- en interventiewaarde;
2. de opslag in depot is wat ongunstiger dan in de autonome situatie. Dit komt voornamelijk doordat bij opslag en menging van grond de PAK-houdende grond direct tegen het grondwater aan komt te liggen en in de autonome situatie de grond met de meeste PAK-verontreiniging vooral boven de grondwaterspiegel ligt;
3. Het verschil tussen de situatie met depot en de autonome situatie is meestal een factor twee. Dit verschil is betrekkelijk gering, zeker gelet op de onzekerheid in partiticoëfficiënten en verontreinigingssituatie. De stofflux uit het depot is sterk afhankelijk van de waterflux en daarmee sterk afhankelijk van de doorlatendheid van het depot;
4. de basisaanname omtrent afbraak van PAK-verbindingen dient te zijn dat er geen afbraak van PAK optreedt in depot, want geen anaerobe afbraak van PAK is het meest waarschijnlijk. Afbraak is wel potentieel mogelijk in zowel de autonome situatie als bij opslag in depot en is waarschijnlijker onder de aerobe condities van de autonome situatie dan onder de anaerobe condities van het depot.

De milieuhygiënische belasting van PAK-verbindingen uit depots naar het omringende grondwater kan in algemene zin adequaat ingeschat worden met transportmodelbenaderingen.

Sporenelementen

Met betrekking tot de grondwaterbelasting met sporenelementen vanuit depot, maakt deze studie duidelijk dat een complex aan biogeochemische processen optreedt in een tijdsspanne van jaren tot honderden jaren na berging van de dekgrond in depots. Deze processen moeten beschouwd worden bij het beschouwen van de grondwaterbelasting met sporenelementen, want wezenlijke veranderingen in de sorptiecapaciteit doen zich voor samen met essentiële veranderingen in pH en andere hoofdeigenschappen van het poriewater.

Prognoses van de uitspoeling van sporenelementen uit depot zijn niet goed te geven met eenvoudige modelbenaderingen gebaseerd op single-solute transport en Freundlich sorptie. Dit geldt des te meer voor de redoxgevoelige sporenelementen Cr en As. Er treden namelijk naast veranderingen in pH en gehalten aan sorptiematerialen ook redoxtransformaties van Cr en As op binnen de tijdsspanne van tientallen tot honderden jaren. Een multicomponent geochemische transportmodelbenadering, zoals hier

gebruikt, verdient sterk de voorkeur bij het beschouwen van het gedrag van sporenelementen. Problemen hierbij zijn de parametrisering van enkele processen en de modelaanname met betrekking tot de Fe-chemie. Als sulfides ook substantieel voorkomen in stoorgrond of het diepere traject van de dekgrond is inzicht in de gemiddelde S-gehalten ook nuttig voor het herleiden van de kans op sulfide-vastlegging van sporenelementen.

De modelberekeningen geven aanleiding tot de volgende meer specifieke conclusies met betrekking tot de grondwaterbelasting met sporenelementen van berging van dekgrond in depots versus de autonome situatie:

1. Het milieurendement van opslag van dekgrond in depots ten opzichte van de autonome situatie is met betrekking tot de grondwaterbelasting verschillend voor verschillende sporenelementen. Voor Cu en As is dit verschil mogelijk mede terug te voeren op een systematisch verschil in modelbenadering voor de 2 situaties;
2. Voor Cd en zeker voor Cu is de situatie met depot overwegend gunstiger (maar de Cu concentratie in de depot-variant wordt mogelijk systematisch onderschat t.o.v. die in de autonome situatie, waardoor de situatie minder gunstig wordt). Voor Zn is de situatie met depot meestal gunstiger bij de Maas en meestal minder gunstig bij de Rijn voor een tijdsspanne van enkele honderden jaren. Het rendement is mede afhankelijk van de doorlatendheid en waterflux door het depot. Er is geen lineair verband tussen stofflux en waterflux voor de sporenelementen, maar naarmate de waterflux groter wordt door hogere doorlatendheid wordt de situatie met depot minder gunstig ten opzichte van de autonome situatie. Dit geldt allereerst voor Zn;
3. Voor As is de situatie met depot telkens ongunstiger (maar de AsO_4 concentratie in de depot-variant wordt mogelijk systematisch overschat t.o.v. die in de autonome situatie, waardoor de situatie gunstiger wordt). Dit hangt samen met het vrijkomen van arseen door reducerend oplossen van Fe-hydroxides en geringe reactiviteit van arseen in gereduceerd milieu met weinig of geen sulfides in het systeem;
4. Voor Cr is de situatie niet helemaal eenduidig. Er is voor de verschillende reactiescenario's geregeld sprake van een vroege desorptiepiek met hoge concentraties in associatie met reducerend oplossen van Fe-hydroxides. De daarbij berekende flux is aanzienlijk groter dan die in de autonome situatie. Sterke immobilisatie van gereduceerd chroom, Cr(III), tot zeer geringe concentraties kan optreden door het neerslaan van chromiet, een Fe-Cr-oxide. In de modelbenaderingen wordt aangenomen dat Cr voorkomt in geadsorbeerde vorm. De vraag is ook actueel welk aandeel van Cr in de bodem van uiterwaarden in geadsorbeerde vorm voorkomt of meer algemeen reactief is, en welk aandeel voorkomt in niet-reactieve mineralen en dus niet biobeschikbaar kan worden;
5. De situering van depots langs de Maas is verschillend van die van de Rijn met betrekking tot de herkomst van infiltrerend water. Dit verschil leidt echter niet tot wezenlijk andere processen in het depot of andere intensiteiten in deze processen. De samenstelling van het instromende water is alleen belangrijk vanwege de SO_4 -concentratie en de eventuele hoeveelheid sulfide die kan worden gevormd. In het algemeen geven de modelberekeningen aan, dat immobilisatie van sporenelementen door sulfidevorming geen grote rol speelt in het depot als geheel. Belangrijke aanname is hierbij dat geen Fe-sulfides die sporenelementen kunnen invangen, in de te bergen dekgrond aanwezig zijn.

- Indien dit wel zo is, zal vastlegging door sulfidevorming een grotere rol kunnen spelen;
6. De uiterwaarden van de Rijn zijn kalkhoudend: die van de Maas zijn meestal kalkloos. De modelberekeningen geven aan dat de huidige belasting van het grondwater met Cd en Zn bij de Maas hoger is, met Cu vergelijkbaar en met Cr lager. Het verschil in bodem-pH verklaart deze verschillen;
 7. Bij het storten van dekgrond in depot treedt menging van grond van verschillende diepten en verontreinigingsgraden op, wat zorgt voor een herverdeling van sporenelementen over verschillende sorptiematerialen. Het belang van sorptie aan organisch materiaal neemt af, want humus-rijke verontreinigde grond wordt gemengd met humus-arme, schonere grond van grotere diepte (ten gunste van sorptie aan Fe-oxides, wat over de hele diepte voorkomt). Afhankelijk van het sporenelement, maakt het op de uitspoeling uit depot meer of minder uit, als de meer verontreinigde grond stroomopwaarts in het depot gestort wordt en schonere grond stroomafwaarts: voor Cr en As is er geen verschil in stofflux uit het depot terwijl de afname voor Cu een factor 5 bedraagt. Zink en Cd zitten hier tussenin;
 8. Belangrijke aannames omtrent de optredende biogeochemische processen zijn noodzakelijk waarbij vooral 1. de afbraaksnelheid van organisch materiaal, 2. de vorming van secundaire Fe-mineralen en 3. de sorptieintensiteiten aan de grondbestanddelen belangrijk zijn voor de modeluitkomsten. De verschillende aannames leiden tot verschillen in berekende poriewaterconcentraties en fluxen uit depots groter dan een factor 10;
 9. Het goed kennen van de doorlatendheid is belangrijk bij het bepalen van de uitspoelvracht uit het depot: een lagere doorlatendheid betekent ook een lagere vracht. Verschillen in bijbehorende stofflux zijn minder groot dan de verschillen in doorlatendheid, omdat de stoffluxen ook afhankelijk zijn van de intensiteit van de biogeochemische processen in het depot;
 10. Een hoge afbraaksnelheid van organisch materiaal in het depot betekent een hogere uitspoelingsvracht van sporenelementen. Men dient er op bedacht te zijn dat een hoge afbraaksnelheid in de eerste tientallen jaren realistisch kan zijn;
 11. Een sliblaag met klei en organisch materiaal geeft een sterke vertraging van de doorslag van sporenmetalen uit het depot naar de omgeving, afhankelijk van de dikte en samenstelling van de laag. Hierbij moet het grondwater wel door de sliblaag heen stromen en niet erom heen, wat mogelijk is bij een sliblaag die niet op de hele onderkant van het depot voorkomt.

Geohydrologie

Met betrekking tot de vorm en opzet van een dekgronddepot gelden de volgende conclusies:

1. Een depot met een zeer schuin talud heeft een ongunstig effect op de stofflux in de zin dat de verhouding tussen het volume grond en de waterflux door de grond ongunstig verandert;
2. Als er sprake is van een sliblaag op de bodem van een depot, zonder dat deze op de taluds aanwezig is, dan stroomt het poriewater vooral om deze sliblaag heen en zal de sliblaag de stofflux niet wezenlijk doen afnemen.

De geohydrologische verkenning in deze studie maakt duidelijk dat optimalisatie van de inrichting van een depot mogelijk is ten aanzien van de stofbelasting vanuit het depot naar de omgeving. Een gering uitstroomoppervlak en beperkte waterflux hebben een gunstig effect. Deze optimalisatie is nuttig gelet op de onzekerheden in de intensiteit

van de biogeochemische reacties in het depot en de geassocieerde vracht aan sporenelementen uit het depot.

Aanbevelingen

Er is sprake van forse onzekerheid in de berekening van de poriewaterconcentraties van vooral sporenelementen in depots en de stoffluxen of vrachten uit depots: de onzekerheid bedraagt al gauw een ordegrrootte. Rekening houdend met deze onzekerheid en de behoefte vanuit de rijksoverheid aan een meer generieke beschouwing van de milieuhygiënische risico's van depots in plaats van locatiespecifieke beschouwingen, gelden de volgende aanbevelingen:

1. adequate monitoring van de poriewaterconcentraties in depots is noodzakelijk;
2. nader onderzoek is gewenst naar de speciatie (d.w.z. de al dan niet redoxgevoelige verdeling van elementen over chemische componenten, waaronder grondbestanddelen als ook complexen in oplossing) van de verontreinigende sporenelementen As en Cr, en ook de hoofdcomponenten Fe en S. Dit speciatie-onderzoek moet er toe leiden dat de modelaannames scherper geformuleerd kunnen worden, waardoor de modeluitkomsten een nauwere bandbreedte krijgen;
3. calibratie van sorptieconstanten moet plaatsvinden aan individuele bodembestanddelen (i.h.b. bulk organisch materiaal en oxiden) en eventueel moeten verbeteringen worden aangebracht in de geïncorporeerde modelconcepten in multicomponent geochemische transportmodellen;
4. nadere verzameling van gebiedseigenschappen op regionale schaal om generieke beschouwingen van omgaan met verontreinigde uiterwaardgrond mogelijk. Te denken valt hierbij bijv. aan geobeschikbaarheid van Cr in grond, S-gehalten in gronden beneden de grondwaterspiegel, poriewaterconcentraties van sporenelementen bij de grondwaterspiegel.

8 Literatuur

- AKWA (2006). Uitloging en verspreiding vanuit depots. Overzicht resultaten 2004 en 2005 en doorkijk naar 2006. AKWA-rapport nr. 06.002.
- Appelo, C.A.J. & Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, 2nd ed., Rotterdam, 649 pp.
- Baltpurvins, K.A., Burns, R.C., Lawrance, G.A. & Stuart, A.D. (1996). Effect of pH and anion type on the aging of freshly precipitated iron(III) hydroxide sludges. *Environ. Sci. Technol.* (30), 939-944.
- Cherry, J.A., Shaikh, A.U., Tallman, D.,E. & Nicholson, R.V. (1979). Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. *J. Hydrol.* (43), 373-392.
- Cornell, R.M. & Schwertmann, U. (1996). *The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses*. VCH, Weinheim.
- De Best, J., Van Elswijk, M. & Wijdeveld, A. (2006). Handleiding uitloging en verspreiding vanuit depots. Naar en nieuw toetsingskader, Concept. Grontmij/Royal haskoning, WL-Delft, in concept.
- De Vries, F. (1999): Karakterisering van Nederlandse gronden naar fysisch-chemische kenmerken, DLO-Staring Centrum, rapport 654.
- Dzombak, D.A. & Morel, F.M.M. (1990). *Surface complexation modeling. Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley & Sons, New York.
- Fetter, C.W. (1993). *Contaminant hydrogeology*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 458 pp.
- Fredrickson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Dong, H., Onstott, T.C., Hinman, N./W. & Li, S.M. (1998). Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium. *Geochim. Cosmochim. Acta* (62), 3239-3257.
- Fuller, C.C. & Davis, J.A. (1987). Processes and kinetics of Cd²⁺ sorption by a calcareous aquifer sand. *Geochim. Cosmochim. Acta* (51), 1491-1502.
- Gocht, T., Moldenhauer, K.M. & Puttmann, W. (2001). Historical records of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany). *Appl. Geochem.* (16), 1707-1721.
- Griffioen, J., Van der Grift, B. & Leijnse, A. (2005). Zeggingskracht van modelberekeningen van verspreiding van verontreinigingen uit depots met dekgrond in het riviereengebied. NITG-TNO, rapportno. NITG 05-029-A.
- Grontmij (2005). Baggerspeciedepots. Modelleren van de verspreiding van verontreinigingen naar grondwater. Literatuurstudie. Grontmij, doc.no. 13/99063289/JdB, 119 pp en bijlagen.
- Gustafsson, J.P. (2001). Modeling acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model. *J. Coll Interface Sci.* (244), 102-112.
- Gustafsson, J.P. & Van Schaik, J.W.J. (2003). Cation binding in a mor layer: batch experiments and modelling. *Eur. J. Soil Sci.* (54), 295-310.
- Hin, J., E. van de Laar & U. Menke (2001): Definitiestudie bodemkwaliteitskaarten Rijntakken, AKWA rapport 01.015, RIZA rapport 2001.054.
- Hoogvliet, M. C. & M.C. Rang (2000a): Bodemzoneringskaart Maasdal, CSO-rapportnummer 99.364.
- Hoogvliet, M. C. & M.C. Rang (2000b): Bodemzoneringskaart Bedijkte Maas, CSO-rapportnummer 99.419.
- Jensen, D.L., Ledin, A. & Christensen, T.H. (1999). Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater. *Water Res.* (33), 2642-2650.

- Kozuh, N., Stupar, J. & Gorenc, B. (2000). Reduction and oxidation processes of chromium in soils. *Environ. Sci. Technol* (34), 112-119.
- Larson, P.B., Maher, K., Ramos, F.C., Chang, Z., Gaspar, M. & Meinert, L.D. (2003). Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. *Chem. Geol.* (201), 337-350.
- Linden, W. van der, A.H.M. Kremers en H.J.T Weerts (2002) Landsdekkende karakterisatie topsysteem. TNO-rapport NITG 02-112-B.
- Liu, W., McPhail, D.C. & Brugger, J. (2001). An experimental study of copper(I)-chloride and copper(I)-acetate complexing in hydrothermal solutions between 50°C and 250°C and vapor-saturated pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* (65), 2937-2948.
- Lovley, D.R. (1990). Magnetite formation during microbial dissimilatory iron reduction. In 'Iron Biominerals', ed. R.B. Frankel & R.P. Blakemore. Plenum Press, New York, U.S., p. 151-166.
- Martin-Garin, A., Gaudet, J.P., Charlet, L. & Vitart, X. (2002). A dynamic study of the sorption and the transport processes of cadmium in calcareous sandy soils. *Waste Management* (22), 201-207.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G. & Tipping, E. (2001). Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* (35), 2049-2059.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Van Riemsdijk, W.H. & Tipping, E. (2003). Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* (37), 958-971.
- Palmer, C.D. & Puls, R.W. (1994). Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils. US Environ. Prot. Agency, EPA Ground Water Issue EPA/540/5-94/505, 12 pp.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geol. Survey, Water-Resour. Investigations Report 99-4259, 312 pp.
- Richard, F.C. & Bourg, A.C.M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Res.* (7), 807-816.
- Rochette, E.E., Bostick, B.C., Li, G. & Fendorf, S. (2000). Kinetics of arsenate reduction by dissolved sulfide. *Env. Sci. Technol.* (34), 4714-4720.
- Schröder, T.J. (2005). Solid-solution partitioning of heavy metals in floodplain soils of the rivers Rhine and Meuse. Ph.D. Thesis, Wageningen University, 172 pp.
- Simunek, J., Van Genuchten, M. Th. & Sejna, M. (1998). Hydrus-1D, version 2.01, code for simulating the one-dimensional movement of water, heat and multiple solutes in variably saturated porous media. US Salinity Laboratory, USA.
- Smedley, P.L. & Kinniburgh, D.G. (2001). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* (17), 517-568.
- Smidsrød, O. & Painter, T.J. (1984). Contribution of carbohydrates to the cation-exchange selectivity of aquatic humus from peat-bog water. *Carbohydrate Res.* (127), 267-281.
- Tipping, E. (1998). Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aq. Geochem.* (4), 3-48.
- TNO DGV (1986) Grondwaterplan Limburg, toelichting op de geohydrologische inventarisatie, deel 2. Rapportnr. OS 86-12 Delft/Oosterwolde.

- Unsworth, E.R. et al. (2006). Model predictions of metal speciation in freshwaters compared to measurements by in situ techniques. *Environ. Sci. technol.* (40), 1942-1949.
- Van der Grift, B., Rozemeijer, J.C., Roelofsen, F.J. & Griffioen, J. (2004). Pilot systeemgericht grondwaterbeheer De Kempen. Deelrapport 1b: Modelopzet en eerste berekeningen. TNO-NITG, rapportno. NITG 04-033-B.
- Van der Grift, B., Rozemeijer, J., Van Vliet, M. & Broers, H.P. (2004). De kwaliteit van het grondwater in de provincie Noord-Brabant. Rapportage over de toestand van 2003 en trends in de periode 1992 t/m 2003. TNO-NITG, rapportno. NITG 04-206-B.
- Van der Grift, B. & Broers, H.P. (2005): De kwaliteit van de bodem en het grondwater in 8 zeer kwetsbare grondwaterbeschermingsgebieden in Noord-Brabant. TNO-NITG, rapport NITG 05-133-A.
- Van der Grift, B. & Griffioen J. (2005) Leidraad geochemische modellering Dekgronddepots. TNO Bouw en Ondergrond, rapportno. NITG 05-166-A.
- Van der Veer, G. (2006). geochemical soil survey of the Netherlands. Atlas of major and trace elements in topsoil and parent material; assesment of natural and anthropogenic enrichment factors. PhD thesis, Utrecht University, 245 pp.
- Verweij, W., Griffioen, J., Van der Grift, B., Lieste, R., Lijzen, J., Mülschlegel, J., Otte, P., Posthuma, L., Roelofsen, F. & Wintersen, A. (2004). Grondwaterrichtlijn en rivierverruiming. RIVM en TNO-NITG, briefrapport, projectnummer M/607002/01.
- Vink, J.P.M. (2001). Zware metalen in Maaas uiterwaarden. Effecten van stort en reductie van sediment op de interne macrochemie en metaalspeciatië in poriewater. Fase 2: reductie experiment. RIZA document 2000.092X.
- VROM (2000). Circulaire streefwaarden en interventiewaarden bodemsanering; Staatscourant nr. 39, 24 februari 2000.
- Wijdeveld, A. (2006). IJsseloo: Aanvullend onderzoek in het kader van de WM Beschikking MB/04.041415/L. WL Delft, rapportno. Q3930.00.
- Wolthers, M. (2003). Geochemistry and environmental mineralogy of the iron-sulphur-arsenic system. Ph.D thesis, Utrecht University, 185 pp.

A Bijlage 1.

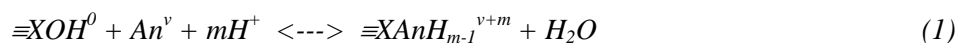
Afleiding van single-solute Freundlich-isothermen voor arsenaat en chromaat

Empirische relaties voor de sorptie aan bodems zijn voor de sporenelementen Cr en As niet beschikbaar, zoals die wel veelvuldig beschikbaar zijn voor sporenmatalen als Cd, Zn en Cu (verg Tabel 2.4). Voor transportmodellering van de autonome situatie met HYDRUS was het daarom noodzakelijk om een single-solute sorptie-isothermen af te leiden. Dit is gedaan volgens een modelmatige benadering die door Griffioen & Venema (1999) is ontwikkeld. Voor een volledige beschrijving van de benadering wordt verwezen naar Griffioen & Venema (1999). Hier wordt de benadering uiteen gezet om de pH-afhankelijke sorptie van arsenaat en chromaat aan ijzerhydroxide te kwantificeren.

De benadering die gevolgd is, is dat de fractie van de totale sorptiecapaciteit die bezet is met het oxyanion, berekend is voor een set van 21 watersamenstellingen middels speciatieberekeningen met het multicomponent geochemisch rekenmodel PHREEQC. De 21 watersamenstellingen representeren het bereik in de samenstellingen van zoet grondwater, zoals die voorkomen in Pleistoceen Nederland (Hoofdstuk 3). Drie types zijn opgesteld: natuurlijk schoon grondwater, lichtvervuild grondwater en met mest zwaarvervuild grondwater. De drie types zijn elk onderverdeeld in 7 individuele samenstellingen die van pH 4 tot pH 7 reiken. De watersamenstellingen zijn gebruikt om relatief eenvoudige functies af te leiden waarmee de fractie geadsorbeerd berekend wordt aan de hand van variabelen zoals pH, Ca-concentratie, etc. De concentraties van Cr en As waarvoor de berekeningen per watersamenstelling zijn uitgevoerd, waren één maal, een tiende maal en tien maal de interventiewaarde (60 µg As/l en 30 µg Cr/l) als ook 10 µg/l (drinkwaterlimiet voor arseen). Op die manier ontstaat een beeld van de mate van sorptie afhankelijk van: 1. de concentratie van het sporenelement, 2. de pH van het water als belangrijke variabele in sorptieintensiteit van sporenelementen en 3. de algemene watersamenstelling als variabele met ionen die in competitie zijn met de sporenelementen om sorptieplaatsen.

Theoretische aspecten

Oxides spelen een belangrijke rol bij de adsorptie van oxyanionen in grond. Oxyanionen als arsenaat, chromaat en fosfaat worden specifiek gebonden aan het oxideoppervlak (Davis & Kent, 1990). Naast oxides kunnen ook kleimineralen een rol spelen bij de adsorptie van oxyanionen. Voor het pH-bereik van grondwater, ca. 4 tot 8, geldt dat adsorptie van oxyanionen toeneemt met afnemende pH. Oxyanionen worden over een groot pH-bereik geadsorbeerd en daarom is de introductie van meerdere oppervlaktespecies met verschillende mate van proton-dissociatie noodzakelijk gebleken. De affiniteit van de oxides voor oxyanionen is in tegenstelling tot die voor de kationen uniform van aard. De ladingsdichtheid is 200 mmol/mol Fe, wat gelijk is aan de sorptiecapaciteit van de zwak selectieve sites voor de kationen. De binding van oxyanionen aan hydroxides wordt in algemene zin als volgt beschreven:



met

$$K_i^{int} = \frac{[\equiv XAn H_{m-1}^{v+m}] [H_2O]}{[\equiv XOH^0] [An^v] [H^+]^m} e^{-\Delta z_i F \psi_s / RT} \tag{2}$$

waarin

An = (oxy)anion

v = lading van het vrije, volledig gedissocieerde oxyanion

m = stoichiometrische reactiecoëfficiënt voor H⁺

Voor de sorptie van arsenaat aan ijzerhydroxide geldt bijvoorbeeld:



Tabel 1 geeft de intrinsieke bindingsconstanten voor enkele oxyanionen aan amorf ijzerhydroxide volgens Dzombak & Morel (1990). De algemene model-parameters voor oppervlaktecomplexatie aan amorf ijzerhydroxide zijn gegeven in Tabel 2.

Tabel 1. Intrinsieke bindingsconstanten voor adsorptie van oxyanionen aan amorf ijzeroxide (Dzombak & Morel, 1990).

Anion	log K ₁ ^{int} ≡FeAnH ₂ ⁿ⁺³	log K ₂ ^{int} ≡FeAnH ⁿ⁺²	log K ₃ ^{int} ≡FeAn ⁿ⁺¹	log K ₄ ^{int} ≡FeOHAn ⁿ
PO ₄ ³⁻	31,29	25,39	17,72	
AsO ₄ ³⁻	29,31	23,51		10,58
AsO ₃ ³⁻	40,15			
CrO ₄ ²⁻			10,85	

waarbij n gelijk is aan de lading van het vrije, volledig gedissocieerde oxyanion.

Tabel 2. Defaultwaarden voor oppervlaktecomplexatie aan amorf ijzerhydroxide (Dzombak & Morel, 1990).

Parameter	Default-waarde
Specifiek oppervlak (m ² /g FeOOH)	600
Sorptiecapaciteit zwak selectief (mmol/mol Fe)	200
Sorptiecapaciteit sterk selectief (mmol/mol Fe)	5,0
log K ^{int} (OH ₂ ⁺)	7,29
log K ^{int} (O ⁻)	-8,93

zwakke sites: 2,25 mmol/g_{FeOOH}

sterke sites: 0,056 mmol/g_{FeOOH}

Modellerresultaten

De specifieke sorptie van arsenaat of chromaat aan amorf ijzerhydroxide is gemodelleerd voor de set van 21 grondwatersamenstellingen en het bereik van arsenaat of chromaat concentraties in de aan- of afwezigheid van 0,5 mg PO₄/l.

De hoeveelheid sorptie die optreedt bij een bepaalde watersamenstelling is lineair afhankelijk van de totale aanwezige sorptiecapaciteit per liter water. De sorptieintensiteit als functie van de watersamenstelling kunnen we daarom beschouwen als de fractionele bezetting van het sorptiecomplex. De fractionele bezetting is hierbij gelijk aan de hoeveelheid van een sorptiecomplex gedeeld door de totale sorptiecapaciteit.

$$\beta_i = s_i / s_T$$

waarin:

β_i = fractionele bezetting met sorptiecomplex i

s_i = hoeveelheid van sorptiecomplex i

s_T = totale sorptiecapaciteit van een sorbent

Het typische verloop van de fractionele bezetting van het sorbent met arsenaat of chromaat als functie van pH en concentratie AsO_4 of CrO_4 is beschreven middels een *generieke* Freundlich-isotherm:

$$\beta = k \cdot c^n$$

waarin:

β = fractionele bezetting van sorbent

k = sorptieaffiniteit

c = concentratie (in mmol/l)

n = exponentiële term

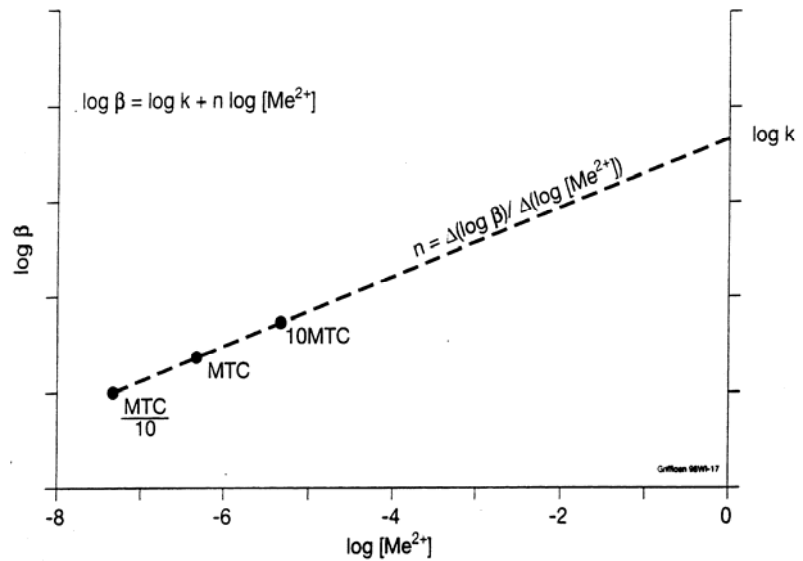
waarbij relaties zijn afgeleid voor $\log k$ en n als functie van pH volgens een derde-orde empirische vergelijking:

$$i = a + b \text{pH} + c \text{pH}^2 + d \text{pH}^3 \quad (6)$$

waarin

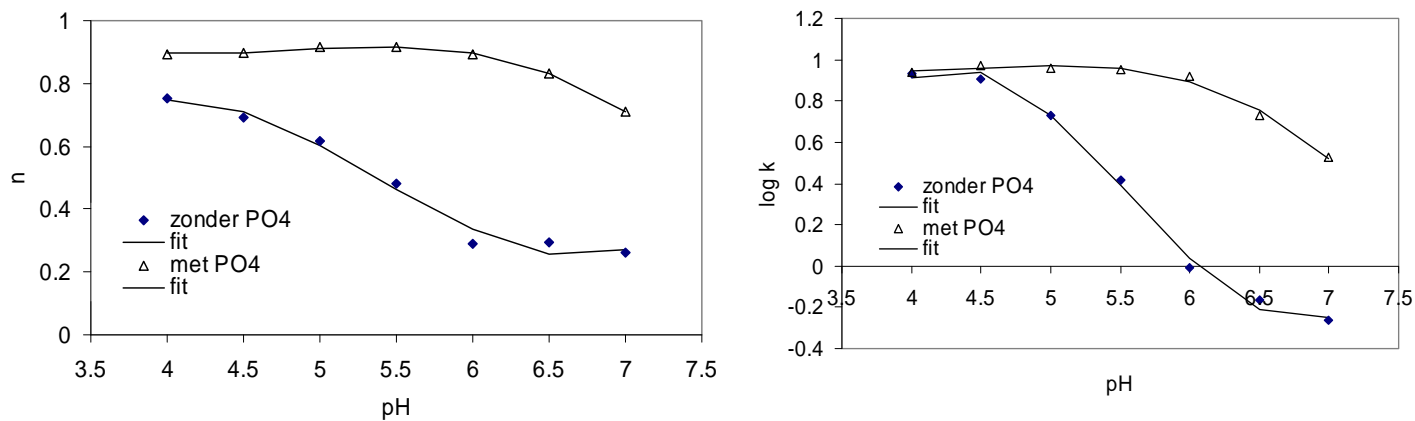
i = $\log k$ of n

a/d = empirische coëfficiënten

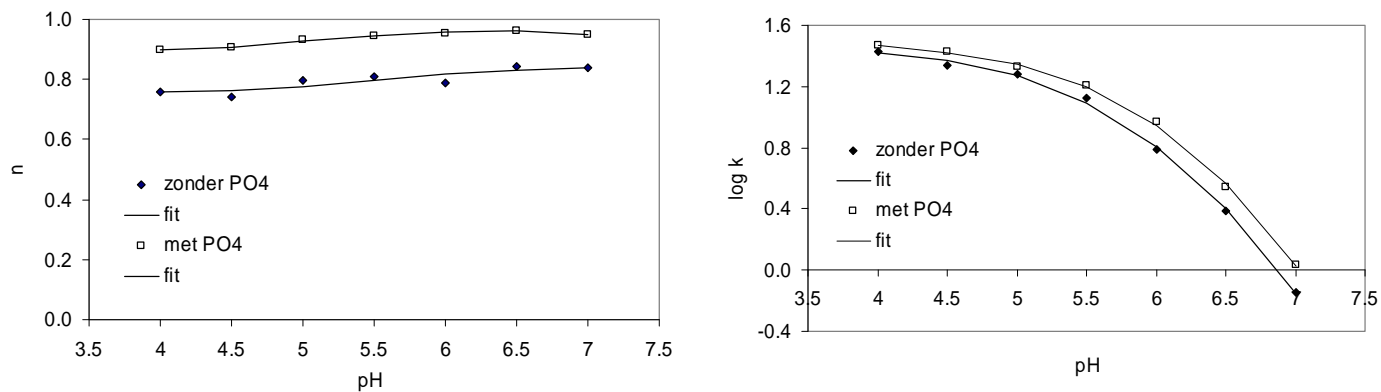


Figuur 1. Bepaling van de waarden van $\log k$ en n uit de log-transformaties van de fractie geadsorbeerd en de activiteit in oplossing van een metaal bij één, enkelvoudige pH (Griffioen & Venema, 1999).

Figuren 1 en 2 geven voor resp. arsenaat en chromaat de individuele waarden voor $\log k$ en n als functie van pH, en de beschrijving hiervan met de polynoom. De situatie met en zonder aanwezigheid van 0,5 mg PO_4/l is ook meegenomen. De beschrijving van de pH-afhankelijke sortieparameters $\log k$ en n is zonder meer goed te noemen. Tabel 3 geeft de empirisch bepaalde waarden voor de constanten van de polynoom zoals die berekend zijn met een minimalisatie-routine.



Figuur 2. Berekende Freundlich-parameters voor sorptie van arsenaat aan Fe-hydroxide en fit van de pH-afhankelijkheid met een derde-orde polynoom.



Figuur 3. Berekende Freundlich-parameters voor sorptie van chromaat aan Fe-hydroxide en fit van de pH-afhankelijkheid met een derde-orde polynoom.

Als de exponentiele term n de 1,0 nadert vanaf 0, dan wordt sorptie meer lineair. We zien dat sorptie van chromaat behoorlijk lineair is en dat dit weinig afhankelijk is van pH. Hetzelfde geldt voor arsenaat in aanwezigheid van fosfaat. Voor arsenaat zonder fosfaat geldt dat de lineariteit sterk afneemt met toenemende pH. De sorptie-affiniteit $\log k$ is bij toenemende pH sterk verschillend in aan- of afwezigheid van PO_4 in geval van arsenaat en weinig verschillend voor chromaat. Competitie bij neutrale pH tussen arsenaat en fosfaat speelt dus een wezenlijke rol en is tussen chromaat en fosfaat bijna afwezig. Chromaat kent een sterke daling van $\log k$ met toenemende pH hetgeen, bij constante exponentiele term, betekent dat sorptie sterk pH-afhankelijk is. De fractionele bezetting met chromaat is bij pH 7 kleiner dan 0,02 terwijl deze bij pH 4 en hoge Cr concentratie iets onder de 0,5 is. Voor arsenaat zonder fosfaat is een maximum waarneembaar bij pH 5-5,5 en is de afname van $\log k$ met toenemende pH minder geprononceerd. Arsenaat vertoont ook een afhankelijkheid van de macrogrondwater-samenstelling naast een pH-afhankelijkheid met name bij pH 6,5 en 7. Dit komt vooral door de aanwezigheid van carbonaat in oplossing en competitie bij neutrale pH tussen carbonaat en arsenaat. De beschrijving van arsenaat sorptie met een pH-afhankelijke single-solute isotherm is dus voor As minder goed dan voor Cr.

Tabel 3. Waarden van empirische parameters volgens derde-orde polynoom voor berekening van de Freundlich-parameters voor sorptie van arsenaat en chromaat aan ijzerhydroxide.

Freundlich-parameter	a	b	c	d
situatie 1. zonder aanwezigheid PO_4				
$\log k$ (As)	-21.297	13.143	-2.497	0.150
n (As)	-6.286	4.350	-0.862	0.053
$\log k$ (Cr)	2.498	-0.982	0.300	-0.031
n (Cr)	1.714	-0.580	0.112	-0.007
situatie 2. met aanwezigheid 0.5 mg PO_4/l				
$\log k$ (As)	3.439	-1.765	0.409	-0.031
n (As)	3.279	-1.550	0.331	-0.023
$\log k$ (Cr)	4.488	-2.127	0.517	-0.043
n (Cr)	1.730	-0.551	0.116	-0.008

Om de sorptie van een bodem met een bepaald gehalte aan ijzeroxides en een bepaalde bodem-pH te berekenen wordt de pH-waarde gesubstitueerd in de algemene vergelijking 6 en wordt de fractionele bezetting gecombineerd met de specifieke sorptiecapaciteit en het ijzeroxidegehalte:

$$s(c_i) = \beta(c_i) * S_{FeOX} * q_{FeOX}$$

waarin:

$s(c_i)$ = geadsorbeerde hoeveelheid bij een concentratie van oxyanion i, met i is arsenaat of chromaat

S_{FeOX} = specifieke sorptiecapaciteit van ijzeroxide (meq per gewichtseenheid)

q_{FeOX} = gehalte ijzeroxide in grond

Vervolgens wordt een *specifieke* Freundlich-isotherm afgeleid door de Freundlich isotherm te fitten door $s(c_i)$ te plotten versus c_i . Deze Freundlich-isotherm is daarmee alleen geldig voor de betreffende bodem met zijn eigen pH en ijzeroxide gehalte. De bijbehorende waarden voor K en n worden ingevoerd in HYDRUS om sorptie van arsenaat of chromaat aan de grond te berekenen bij de transportsimulaties.