

opdrachtgever:

Rijkswaterstaat, RIZA

Mobiliteit verontreinigingen
Systeemanalyse voor herinrichtingen

Fase 1: Verkenning voor zware metalen en arseen

Verslag onderzoek

december 1996

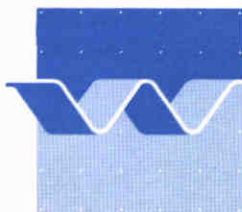
T 1676

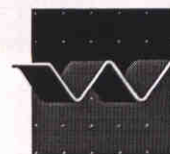
waterloopkundig laboratorium | WL

Mobiliteit verontreinigingen Systeemanalyse voor herinrichtingen

Fase 1: Verkenning voor zware metalen en arseen

A.J. Wijdeveld
J.G.C. Smits





KLANT : Rijkswaterstaat
Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZA
Postbus 17, 8200 AA Lelystad

TITEL : Mobiliteit verontreinigingen
Systeemanalyse voor herinrichtingen

Fase 1: Verkenning voor zware metalen en arseen

SAMENVATTING : De verkenning omvatte literatuurstudie en modelmatige berekingen met CHARON, toegespitst op de (im)mobilisatie van zware metalen en arseen in een uiterwaarde-achtige bodem met variërende grondwaterstand. De literatuurstudie leverde toe aan de modellering ten behoeve van de chemische systeemdefinitie. Dit geldt in het bijzonder de orde-grootte van snelheden van redoxprocessen en gemeten mobilisatie-effecten in relatie tot deze processen. De modelmatige verkenning betreft de effecten van een fluctuerende grondwaterstand en van processnelheden op de macrochemische opbouw van de bodem en op de (im)mobilisatie van cadmium, koper, chroom en arseen. Voor de samenstelling van de bodem is uitgegaan van de samenstelling van Rijnslib. De modelresultaten wijzen erop, dat er onder invloed van het fluctuerend grondwaterpeil de redox-toestand van de bodem varieert, er een mineralogische gelaagdheid ontstaat, en zich steile concentratiegradiënten voor metalen en arseen in het poriewater voordoen. Het verkennende onderzoek heeft enerzijds leemten in kennis en gegevens aan het licht gebracht en anderzijds vragen opgeworpen, op grond waarvan suggesties voor vervolgonderzoek worden gedaan. Naast een beschrijving van de onderzoeksresultaten verschaft het rapport ook een aanzet voor het functioneel ontwerp van een beslissingsondersteunend instrumentarium (BOS) voor inrichting en beheer van gebieden met een verontreinigde bodem ten behoeve van natuurontwikkeling.

REFERENTIES : RIZA overeenkomst nummer RI-1962, 10 juli 1996
brief, 16 juli 1996

REV.	AUTEUR	DATUM	OPMERKINGEN	GECONTROLEERD	GOEDGEKEURD
0	A.J. Wijdeveld <i>AW</i>	Dec. 1996		H.J. Gerrits <i>HJ</i>	J.G.C. Smits <i>JCS</i>
	J.G.C. Smits <i>JCS</i>				
TREFWOORD(EN)			PAGINA'S	DOCUMENT NR.	STATUS
zware metalen, arseen, bodem, grondwater, mobilisatie, macrochemie, redoxprocessen, modellering			TEKST : 119 TABELLEN : 4 FIGUREN : 30	T1676T01.01	<input type="checkbox"/> VOORLOPIG <input type="checkbox"/> CONCEPT <input type="checkbox"/> DEFINITIEF
ARCHIEF NR: mobili.w51/hoofd4.doc/bijlage.doc					

Inhoud

Samenvatting	iv
1 Inleiding	1 – 1
1.1 De problematiek	1 – 1
1.2 Doelstelling	1 – 2
1.3 Leeswijzer	1 – 3
1.4 Verantwoording	1 – 3
2 Aanpak van het onderzoek	2 – 1
3 Literatuurstudie	3 – 1
3.1 Macrochemical species and processes	3 – 1
3.1.1 Oxidic soil and sediment	3 – 1
3.1.2 Anoxic soil and sediment	3 – 6
3.1.3 Processes near the redox interface	3 – 7
3.2 Metal speciation	3 – 16
3.2.1 Oxidic soil and sediment	3 – 16
3.2.2 Anoxic soil and sediment	3 – 22
3.3 Metal (im)mobilization	3 – 23
3.3.1 Oxidic soil and sediment	3 – 23
3.3.2 Anoxic soil and sediment	3 – 24
3.3.3 The redox interface	3 – 25

4	Modelmatige verkenning	4 — 1
4.1	Vraagstelling en aanpak	4 — 1
4.2	Introductie toegepast chemisch modelinstrumentarium	4 — 3
4.3	De chemische systeemdefinitie	4 — 4
4.3.1	Opzet model	4 — 4
4.3.2	Macrochemische modeldefinitie gereduceerd milieu	4 — 5
4.3.3	Macrochemische modeldefinitie geoxideerd milieu	4 — 6
4.3.4	Toevoegen van zware metalen aan systeemdefinitie	4 — 7
4.3.5	Coprecipitatie zware metalen met macrominerale fasen	4 — 8
4.3.6	Reversibele sorptie, of kation-binding (CEC)	4 — 9
4.3.7	Reactiekinetiek	4 — 10
4.3.8	Eéndimensionaal systeem	4 — 11
4.4	Kwantificering bodemsamenstelling en reactiesnelheden	4 — 12
4.4.1	Chemische samenstelling	4 — 12
4.4.2	Reactiesnelheden	4 — 18
4.4.3	Schematisatie bodem	4 — 18
4.5	Numerieke experimenten	4 — 19
4.5.1	Keuze van metalen en parameters	4 — 19
4.5.2	Opzet modevaluatie/ scenario's voor de berekeningen	4 — 20
4.6	Resultaten	4 — 22
4.6.1	Resultaten initialisatie model	4 — 23
4.6.2	Resultaten analyse model korte grondwatercyclus	4 — 34
4.7	Discussie en conclusies	4 — 44
4.7.1	Evaluatie model	4 — 44
4.7.2	Interpretatie modelresultaten	4 — 46
4.7.3	Gevolgen voor biologische beschikbaarheid	4 — 49
4.7.4	Samenvatting op hoofdpunten	4 — 50

5	Vervolgonderzoek	5 – 1
5.1	Lacunes in kennis en gegevens	5 – 2
5.2	Vragen vanuit het modelmatige onderzoek	5 – 4
5.3	Voorstellen voor voortgezet onderzoek	5 – 5
6	Functioneel ontwerp beslissingsondersteunend instrumentarium	6 – 1
7	Literatuur	7 – 1
Bijlagen:		
A	Beschrijving van CHARON	1
B	De chemische systeemdefinitie voor de numerieke experimenten	6

Samenvatting

Inleiding

De bodem van de uiterwaarden en (voormalige) intergetijde gebieden van de Nederlandse rivieren is in sterke mate verontreinigd geraakt. Dit vormt een belemmering voor natuurontwikkeling in de uiterwaarden. Het onderhavige project probeert helderheid te brengen in de (im)mobilisatie van verontreinigingen in de bodem op de kortere en langere termijn onder invloed van variërende grondwaterstand. Het verkennend onderzoek omvatte literatuuronderzoek en modelmatig onderzoek en heeft zich beperkt tot zware metalen en arseen.

Het doel van het project op de langere termijn is om vanuit verworven inzichten bij herinrichting en beheer zo goed mogelijk te kunnen inspelen op aanwezige verontreiniging. Kennis van het systeemgedrag kan hiertoe in een beslissingsondersteunend instrumentarium (BOS) worden ondergebracht.

Literatuuronderzoek

Bestudering van de literatuur moest leiden tot de identificatie, formulering en kwantificering van processen met betrekking tot (im)mobilisatie van zware metalen (Cd,Cu,Hg,Pb,Zn,Cr) en arseen in de onverzadigde en verzadigde zones van de bodem. Het onderzoek leverde op:

- een vrij volledig beeld van de macrochemische en microchemische speciatie in de bodem en van de diverse redox- en (im)mobilisatieprocessen;
- de ordegrrootte van de snelheden van redoxprocessen (reductie van hydroxy-oxyden van ijzer en mangaan 90% in twee weken; oxidatie van ijzersulfiden 90% in twee dagen); en
- indicaties voor het optreden van mobilisatie van zware metalen in bodem en sediment als gevolg van wijziging van de redoxpotentiaal.

De resultaten boden zo een kader voor de formulering van de chemische systeemdefinitie van het model. Gebleken is dat er weinig specifiek, experimenteel onderzoek is uitgevoerd naar de (im)mobilisatie van zware metalen en arseen in uiterwaardachtige bodems.

Modelmatig onderzoek

Het model is gemaakt op basis van het chemische model CHARON, en beschrijft een zoet, ééndimensionaal bodemsysteem, waarbij (grond)water van een bepaalde kwaliteit kan instromen en uitstromen in verticale richting. Er is rekening gehouden met onderverzadiging en de in dat geval aanwezige bodematmosfeer. Diverse vereenvoudigingen zijn aangebracht. Zo zijn onder andere de variatie van het gehalte opgeloste organische stof en temperatuursafhankelijkheid niet beschouwd.

Voorafgaand aan de toepassing van het model werd de fysische en chemische systeemdefinitie voor het modelsysteem geformuleerd. Dit behelst een samenhangende beschrijving van gelaagdheid, waterbeweging, stoffen, componenten en processen. De benodigde informatie was afkomstig uit het literatuuronderzoek, de thermodynamische database van CHARON en gegevens van de samenstelling van Rijnslib. Berekeningen zijn uitgevoerd voor de metalen cadmium, koper, chroom en arseen in relatie tot een fluctuerend grondwaterpeil (een jaarcyclus en een tweedaagse cyclus). De systeemanalyse met het model heeft onder andere de volgende zaken aan het licht gebracht:

- De snelheid van de oxidatie van ijzermineralen als gevolg van het fluctueren van het grondwaterpeil lijkt beperkt te worden door de uitwisseling van zuurstof tussen bodematmosfeer en poriewater en de diffusie van zuurstof in het poriewater naar de vaste stof. Inhomogiteit van het bodemmateriaal is hierbij een belangrijke factor.
- De snelheid van de reductie van ijzermineralen wordt beperkt door de afbraak van organisch materiaal.
- De kinetiek van de oxidatie- en reductieprocessen zelf lijkt dus geen snelheidsbepalende rol te spelen, maar inhomogeniteit ten aanzien van porositeit en mineraalconglomeraten zou in dit beeld nog nuanceren kunnen brengen.
- Er doen zich in een uiterwaarde-achtige bodem sterke gradiënten voor in de opgeloste gehalten van zware metalen en arseen, die sterk veranderlijk zijn binnen een jaarcyclus. Snelle grondwaterpeilveranderingen lijken een geringe invloed te hebben op de opgeloste gehalten.
- De aanwezigheid van deze gradiënten impliceert mobilisatie, accumulatie in specifieke bodemlagen, en sterk verhoogde biobeschikbaarheid in andere specifieke bodemlagen. De opgeloste concentraties van cadmium en koper zijn bijvoorbeeld relatief hoog in de geoxideerde toplaag gedurende het zomerhalfjaar.
- In de geoxideerde zone zouden zich tijdelijk gereduceerde tussenlagen voor kunnen doen, die van invloed zijn op het mobilisatiegedrag van zware metalen. De zwavelhuishouding speelt hierin een belangrijke rol.

Vervolgonderzoek

Uit het verkennende onderzoek is gebleken, dat er nog lacunes zijn in benodigde kennis en gegevens, zowel met betrekking tot de macrochemie als het gedrag van zware metalen en arseen. Er is dan ook nog niet gestreefd naar exacte modellering in kwantitatieve zin. Dat impliceert, dat als voldoende inzicht verkregen is, in een vervolg ook de stap naar zo exact mogelijke simulatie dient te worden gezet. Daarnaast kan het model worden uitgebreid met organische microverontreinigen en zonodig zelfs met nutriënten. Met een voldoende onderbouwd model kan dan de (im)mobilisatie en biobeschikbaarheid van diverse verontreinigingen worden geanalyseerd in relatie tot inrichting en beheer. Voorafgaand is het met name nodig om:

- aanvullend literatuuronderzoek uit te voeren, in het bijzonder naar de uitwisseling van zuurstof en kooldioxide tussen bodemmaterie en bodematmosfeer, de rol van inhomogeniteit hierin, de stabiliteiten van metaalcomplexen met opgeloste organische stof, de vorming en afbraak van opgeloste organische stof, de insluiting van metalen in hydroxy-oxyden en sulfiden van ijzer, de vormingssnelheid van sulfidemineralen, de vorming van arseensulfide, de invloed van beworteling en de procesparameters voor organische microverontreinigingen;

- nauwkeurige en representatieve waarden voor specifieke modelparameters te bepalen door middel van gegevensanalyse;
- experimenteel onderzoek uit te voeren ten behoeve van de verbetering en de calibratie van het model, met name naar de uitwisseling van zuurstof en kooldioxide tussen bodemvocht en bodematmosfeer, en naar het vóórkomen van gereduceerde zones in de geoxideerde toplaag; en
- met een verbeterd en uitgebreid, tweedimensionaal model na gevoeligheidsanalyse en calibratie nader verkennend onderzoek uit te voeren.

Aanzet functioneel ontwerp BOS

Het beslissingsondersteunend systeem voor de beoordeling van de effecten van bodemverontreiniging op natuurontwikkeling ten behoeve van herinrichtingsprojecten is gedefinieerd als een verzameling van onderling gekoppelde modellen, expertsystemen en databases. De aanzet voor het functioneel ontwerp van dit systeem heeft de volgende hoofdkenmerken:

- De verontreiniging in de bodem, in het bijzonder de 'hot spots', en de waarschijnlijkheid van het optreden van toxische effecten worden zichtbaar gemaakt in relatie tot inrichtings- en beheersscenarios. Ook het omringende water wordt beschouwd. Dit vereist weergave van gehalten, risico-indexen, omgevingscondities en ecotopen in plattegronden op basis van een GIS-systeem. Per bodemgridcel zijn verticale concentratieprofielen beschikbaar.
- Inrichtingsalternatieven kunnen onderling vergeleken worden vanuit het oogpunt van de effecten van een verontreinigde bodem door middel van verschilparameters. In te stellen grootheden betreffen bodemverontreiniging, bodemsamenstelling, peilbeheer, inundatie, doorspoeling, waterkwaliteit, morfologie en ecotopen. Op tegenstrijdigheden bij het instellen wordt gecontroleerd. De keuze van maatregelen wordt ondersteund.
- Het instrumentarium omvat hydrologische, milieuchemische, ecologische en ecotoxicologische componenten om de onderliggende processen of de stationaire uitkomst daarvan te beschrijven. De bodemmodellering betreft specifieke doorsneden. De resultaten daarvan worden geëxtrapoleerd over het gehele beschouwde gebied.
- Het instrumentarium draait op PC's in een WINDOWS-omgeving, wordt bedient via een menugedreven gebruikersschil, en is interactief, gebruiksvriendelijk en gebruiksondersteunend. Gebruik is mogelijk vanuit drie verschillende invalshoeken, te weten de verontreinigingssituatie (chemie), de effecten van verontreiniging (ecotoxicologie) en de natuurontwikkeling (ecotopenbeschrijving).

1 Inleiding

1.1 De problematiek

De bodem van de uiterwaarden en (voormalige) intergetijde gebieden van de Nederlandse rivieren is in sterke mate verontreinigd geraakt als gevolg van afvalwaterlozingen. De verontreiniging van het rivierwater wordt nu sterk teruggedrongen, hetgeen een perspectief opent naar natuurherstel in het rivierengebied. Momenteel wordt door Rijkswaterstaat en verschillende provincies gewerkt aan diverse grootschalige natuurherstelplannen en herinrichtingsprojecten.

Tot op heden was het echter allerm minst duidelijk in hoeverre een verontreinigde bodem in het overgangsgedebied tussen land en water nadelige condities creëert voor ontwikkeling en herstel van natuur. De accumulatie van verontreiniging in flora en fauna en de ecotoxicologische effecten zijn nog maar in beperkte mate verkend. De condities zijn in dit dynamische gebied moeilijk te beoordelen op basis van in het bodemmateriaal gemeten totaalgehalten van verontreinigingen. De ecotoxicologische effecten worden namelijk in belangrijke mate bepaald door de partitionering over particulare en opgeloste fracties.

Zowel totaalgehalten als partitionering zijn geen constante grootheden, vooral niet voor anorganische verontreinigende stoffen. Deze grootheden gedragen zich dynamisch onder invloed van pH- en saliniteitsveranderingen, redoxprocessen, afbraakprocessen en bodemsaamenstelling. De processen worden aangestuurd door het waterregime (de verandering van het grondwaterpeil of het optreden van inundatie), de waterkwaliteit en eventuele grondbeewerking. De veranderingen kunnen een hele korte tijdschaal (< enkele dagen) hebben of een langere tijdschaal (> enkele maanden). Beide zouden kunnen leiden tot relatief grote verschuivingen in de partitie over vaste stof en water. 'Concentratiespikes' als gevolg van 'oscillerende' condities zouden zowel de remobilisatie kunnen versnellen als voor versterkte ecotoxicologische effecten kunnen zorgen.

Op de langere termijn zouden veranderingen in het verticale concentratieprofiel kunnen ontstaan door structurele verschillen tussen de geoxideerde en de gereduceerde bodemlagen. Drijvende krachten zijn de hierboven reeds besproken chemische (im)mobilisatie, evapotranspiratie, percolatie van neerslag, bioturbatie en uitspoeling. Evapotranspiratie zorgt voor verhoging van de concentraties van opgeloste stoffen in de onverzadigde zone. Het netto effect van dit proces in interactie met de andere processen is niet eenvoudig in te schatten als gevolg van niet-lineair systeemgedrag.

Het onderhavige project probeert helderheid te brengen in het gedrag van de verontreinigingen op de kortere en langere termijn. Vanuit verworven inzichten zal bij herinrichting en beheer zo goed mogelijk ingespeeld kunnen worden op aanwezige verontreiniging. Kennis van het systeemgedrag kan hiertoe in een beslissingsondersteunend instrumentarium worden ondergebracht.

1.2 Doelstelling

Het RIZA-project TOR*BIOCHEM, waarvan het onderhavige project onder de noemer 'cluster chemie' deel uitmaakt, kent de volgende hoofdoelstellingen:

- het verkrijgen van beter inzicht in de effecten die verontreinigingen hebben op het ecosysteem bij de (her)inrichting van uiterwaarden, zodat de advisering hieromtrent verbeterd kan worden en de aanwezigheid van verontreinigingen niet langer belemmerend werkt; en
- de bouw van een beslissingsondersteunend instrumentarium om de (im)mobilisatie van verontreinigingen en de effecten op vegetatie en fauna, onder invloed van verschillende condities, te taxeren; dit om de kansen van natuurontwikkeling en natuurherstel op verontreinigde bodem vooraf beter te kunnen inschatten, en vroegtijdig sturing te kunnen geven aan het herinrichtingswerk en het beheer.

Het instrumentarium kan ook gebruikt worden om beheers- en inrichtingsmaatregelen voor beïnvloeding van mobilisatie en de effecten daarvan te identificeren en te evalueren.

Met betrekking tot de chemische aspecten zijn de algemene doelstellingen voor fase 1 van het project hergeformuleerd tot:

- het verkrijgen van inzicht in:
 - de mate van (im)mobilisatie van microverontreinigingen in buitendijkse gronden als gevolg van redoxprocessen en pH-verandering in samenhang met o.a. grondwaterbeweging, inundatie (duur en frequentie) en waterkwaliteit;
 - de mogelijkheden tot sturing van (im)mobilisatie via de hydrologische en (bio)chemische condities; en
 - de resulterende blootstelling van organismen (omgevingsconcentraties!);
- de bouw van een chemisch model om de (im)mobilisatie van verontreinigingen en de blootstelling van vegetatie en fauna, onder invloed van verschillende condities, te bepalen;
- het maken van de aanzet voor een onderzoeksplan van fase 2; en
- de formulering van de functionaliteit van een beslissingsondersteunend instrumentarium.

Het onderzoek is in fase 1 beperkt tot zware metalen vanwege:

- het feit dat deze wel accumuleerbaar maar niet afbreekbaar zijn;
- de specifieke, mogelijk sterke effecten van een veranderende redoxpotentiaal op deze stoffen; en
- de beleidsrelevantie met betrekking tot buitendijkse gronden.

Het onderzoek richt zich voor wat betreft het milieuchemische deel vooral op de effecten van kortdurende en frequent voorkomende veranderingen.

1.3 Leeswijzer

Hoofdstuk 2 beschrijft de aanpak van het onderzoek in grote lijnen. Duidelijk wordt gemaakt, hoe de verschillende onderdelen aan elkaar gekoppeld zijn.

Hoofdstuk 3 bevat de resultaten van het literatuuronderzoek. Het is in het Engels gesteld, omdat het deel van het onderzoek met betrekking tot de chemie van de geoxideerde bodem in het kader van een project rond normstelling is uitgevoerd, waarvoor het gebruik van de Engelse taal vereist was (DELFT HYDRAULICS et al., 1997). Eerst wordt de macrochemie besproken, respectievelijk voor de geoxideerde en de gereduceerde bodem en de redoxprocessen. Daarna volgt een beschrijving van het gedrag van zware metalen en arseen in de beide chemische milieus. De laatste paragraaf gaat in op mobilisatie-effecten.

De opbouw van het chemische model en de verkennende berekeningen komen uitgebreid aan de orde in hoofdstuk 4, dat wordt afgesloten met discussie van de resultaten en de conclusies. Beschrijving van de stapsgewijze opbouw van de chemische en fysische systeemdefinitie vormt een groot deel van dit hoofdstuk. De gebruikte chemische systeemdefinitie zelf is opgenomen in bijlage B. Bij de beschrijving van de verkennende berekeningen ligt de nadruk sterk op de numerieke resultaten.

De resterende hoofdstukken 5 en 6 leveren suggesties voor het onderzoeksplan van fase 2 en een aanzet voor het functioneel ontwerp van een beslissingsondersteunend instrumentarium.

1.4 Verantwoording

In 1995 zijn gelijktijdig door RIZA, afdeling Inrichting en Herstel, en WL plannen opgevat om onderzoek te verrichten naar (im)mobilisatie van verontreinigingen in buitendijkse gronden en de effecten daarvan in relatie tot natuurontwikkeling. Onderling overleg leidde tot een projectplan, dat werd aangepast aan de inzichten van een door RIZA ingestelde klankbordgroep, en tot een opdracht aan WL (juli 1996). Een deel van de activiteiten vond plaats in het kader van het eigen speurwerk van WL.

Het project is uitgevoerd door drs A.J. Wijdeveld (modellering), drs N.M. de Rooij (adviseur geochemie en modellering), drs H. Duel (suggesties functioneel ontwerp) en ir J.G.C. Smits (literatuuronderzoek, projectleider).

Ir J.P.M. Vink (RIZA-IH, projectleider), dr L.M. van der Heijdt (RIZA-WST) en dr P.C.M. van Noort (RIZA-WSC), drs J. Lijzen (RIVM) en drs A.J. Palsma (TNO-MEP) vormden de begeleidingsgroep.

2 Aanpak van het onderzoek

In fase 1 van het onderzoek zijn de volgende activiteiten uitgevoerd:

- 1 literatuuronderzoek met betrekking tot relevante chemische processen en effecten;
- 2 verkennend modelmatig milieuchemisch onderzoek naar processen en blootstelling;
- 3 uitwerking van aanbevelingen voor het onderzoeksplan fase 2; en
- 4 opstellen van een aanzet voor het functioneel ontwerp voor het beslissingsondersteunend instrumentarium.

Activiteiten 3 en 4 zijn in samenwerking met RIZA uitgevoerd, in die zin dat RIZA niet alleen begeleiding maar ook toelevering verzorgde (wensen, randvoorwaarden, mogelijkheden, etc.).

Literatuuronderzoek

Bestudering van de literatuur moest leiden tot de identificatie, formulering en kwantificering van processen met betrekking tot (im)mobilisatie van zware metalen in de onverzadigde en verzadigde zones van de bodem. De kwantificering betrof vooral processnelheden, dat wil zeggen kinetische parameters. Evenwichtsparameters waren reeds in belangrijke mate beschikbaar (database CHARON; de Rooij, 1991). Relevante zware metalen zijn vooral cadmium, koper, kwik, lood, zink en chroom. Naast de metalen is ook arseen bestudeerd.

Bijzondere aandacht vereisten de processen in de overgangszone tussen geoxideerde en gereduceerde lagen. Relevante processen betreffen onder meer:

- redoxprocessen en processen die daarvan het gevolg zijn;
- pH-bufferende processen en processen die daarvan het gevolg zijn;
- macrochemische omzetting van sorberende componenten en mineralen;
- partitionering (sorptie en mineraalvorming); en
- mineraalvorming van zware metalen.

Over de afbraak van organisch materiaal was reeds informatie beschikbaar.

Naast procesgericht literatuuronderzoek werd er ook effectgericht literatuuronderzoek uitgevoerd. De zoektocht leverde weinig informatie op over specifieke mobilisatie-effecten in buitendijkse gronden.

De verkregen informatie verschaftte het kader voor de chemische modellering en meer in het bijzonder kinetische gegevens.

Modelmatige verkenning

In een door redoxprocessen gedreven systeem kunnen zich steile concentratiegradiënten voordoen, voor de bestudering waarvan CHARON (de Rooij, 1991) een instrument bij uitstek is (bijlage A). Het modelmatig onderzoek is daarom met dat instrument uitgevoerd aan de hand van een vereenvoudigd voorbeeldsysteem. Dit betreft een gelaagd bodemsysteem, waarbij (grond)water van een bepaalde kwaliteit kan instromen en uitstromen in verticale richting. Stroming in horizontale richting is buiten beschouwing gelaten. Er werd wel rekening gehouden met onderverzadiging en de in dat geval aanwezige bodematmosfeer.

Voorafgaand aan de toepassing van het model werd de fysische en chemische systeemdefinitie voor het modelsysteem geformuleerd. Dit behelst een samenhangende beschrijving van gelaagdheid, waterbeweging, stoffen, componenten en processen. De benodigde informatie was afkomstig uit het literatuuronderzoek, de thermodynamische database van CHARON en gegevens van de samenstelling van Rijnslib.

In de verkennende berekeningen werden kinetische parameters, evenwichtsparameters en grondwaterstand op systematische wijze gevarieerd om te achterhalen:

- welke macrochemische en microchemische samenstelling tot stand komt in de bodem en hoe redoxprocessen (variërend grondwaterpeil) deze samenstelling beïnvloeden; en
- of en onder welke omstandigheden significante (im)mobilisatie van zware metalen en arseen optreedt binnen een tijdschaal van enkele maanden.

Vervolgonderzoek

Literatuuronderzoek en modelmatig onderzoek moesten behalve tot inzicht ook leiden tot:

- het vaststellen van hiaten in kennis en parameterwaarden; en
- het bepalen van aspecten die dienen te worden onderzocht in fase 2 van het onderzoek.

Aan de hand hiervan konden aanbevelingen gedaan worden voor een plan voor vervolgonderzoek. Voortgezet literatuuronderzoek en experimenteel onderzoek zullen de kwalitatieve en kwantitatieve informatie kunnen verschaffen, op grond waarvan het milieuchemische en ecotoxicologische modelinstrumentarium verder kan worden ontwikkeld.

Functioneel ontwerp

Het bepalen van de gewenste functionaliteit van het in fase 3 te bouwen beslissingsondersteunend (model)instrumentarium voor de beoordeling van de natuurontwikkeling bij herinrichtingsprojecten staat nogal los van de overige activiteiten. Wel dienden deze activiteiten uitgangspunten voor het instrumentarium aan te dragen. Bij aanvang van het project golden de volgende uitgangspunten:

- Het instrumentarium zal hydrologische, milieuchemische, vegetatiekundige en ecotoxicologische componenten omvatten.
- Effecten en processen dienen kwantitatief beschreven te worden in relatie tot omgevingscondities (morfologie, hydrologie, waterkwaliteit, etc.) en bodemeigenschappen. Conditie en eigenschappen zullen in een 'standaardlijst' zijn opgenomen.
- Daarnaast dienen plaats (hot spots) en waarschijnlijkheid van het optreden van effecten te worden aangegeven.
- Een eindig aantal inrichtingsopties met betrekking tot peilbeheer, waterbeweging, waterkwaliteit, morfologie, bodembewerking en vegetatiebeheer kunnen worden beschouwd.
- Er zal rekening gehouden worden met overstroming (frequentie en hoogte). Sedimentatie en erosie worden niet beschouwd.
- Inrichtingsalternatieven moeten onderling vergeleken kunnen worden. Er zal controle moeten zijn op het eventueel strijdig zijn van nieuwe inrichtingskeuzen met eerder gemaakte keuzen.
- Met het oog op de bepaling van 'hot spots' en de koppeling daarvan met gebiedsinrichting en peilbeheer zal de aansluiting op GIS-systemen mogelijk moeten zijn.
- Het is bij de uitwerking van de functionaliteit van belang inzicht te krijgen in de mogelijkheden en behoeften van herinrichtingsprojecten.

Deze uitgangspunten zijn slechts in details gewijzigd. Nadere uitwerking leidde tot een aanzet voor het functioneel ontwerp van een beslissingsondersteunend instrumentarium, waarin het laatste uitgangspunt nog onvoldoende recht is gedaan.

3 Literatuurstudie

The findings of the literature study described in this chapter focus on the speciation and reactivity of heavy metals and arsenic in soil intermittently logged with fresh water. The effects of increased salinity may have to be taken into account in the future, as questions with respect to the effects of heavy metal contamination on the potential for nature development may be raised too for brackish water and estuarine environments.

Given the purpose of tentative modelling of (im)mobilization of heavy metals as resulting from the shifting redox interface, (metal) speciation and the main processes controlling this speciation are to be described. Macrochemistry is dealt with first, thus creating the framework for meaningful discussion of the heavy metal behaviour. Soil and sediment are heterogeneous mixtures of organic and organomineral substances, (hydrated) oxides of iron, aluminum and manganese, clay minerals, aluminum silicates, carbonates among which calcite, metal sulfides, sand, quartz and many other minor amorphous and crystalline components. Only those aspects are presented that are important to the fate of heavy metals.

Data on macrochemical and heavy metal speciation, process mechanisms and process kinetics have been derived from available literature. No effort has been made (yet) to abstract thermodynamic data on relevant metal and macrochemical species, as it is thought that the data needed for tentative modelling are basically available at DELFT HYDRAULICS.

Processes have to be described with much more detail than will be taken into account in the modelling, as full insight is required to allow justifiable simplification of the model.

3.1 Macrochemical species and processes

3.1.1 Oxic soil and sediment

Organic matter and organomineral substances

Organic matter in soil and sediment is basically composed of:

- humic substances;
- biomass of living organisms (plants, animals, microbial organisms);
- detritus, the remains of dead organisms (mixtures of cellulose, lignine, proteins, lipids); and
- reactive substances, mainly produced and consumed by microbes (fatty acids, amino acids, sugars, etc).

Humic substances, arising from microbially mediated degradation of detritus, usually constitute over 90% of the organic matter in soil as they are highly refractory. Nevertheless, slow decomposition by means of oxidation will eventually lead to the removal of virtually all humic substances from soil under oxic and pH-neutral conditions. The humic matter content in soil or sediment reflects the balance of slow production, slow decomposition and transport (dissolved fraction). Other organic substances are turned over relatively rapidly, and therefore do not bind heavy metals permanently.

Humic substances are polyanionic materials of molecular weight upto 1000,000, having many active carboxylic and phenolic hydroxyl groups (Sager, 1992). The composition is highly dependent on the origin and history of the organic matter. Senesi (1992) discusses the physico-chemical nature of sites involved in binding metals. He defines humic substances as follows:

- humic acid is the non-soluble fraction under acid conditions (pH < 2);
- fulvic acid is the fraction soluble under all pH conditions; and
- humin is the non-soluble fraction.

A pH-rise will result in increase of the dissolved organic matter concentration in the soil solution, whereas a pH-decline will have the opposite result.

Table 3.1 provides an overview of the composition of humic substances in soil, fresh water, sea water and sediment in terms of elements and functional groups. Compared to biomass and detritus, humic matter has low nitrogen and phosphorous contents. Examples of typical, three-dimensional molecular structures are presented in Figure 3.1.

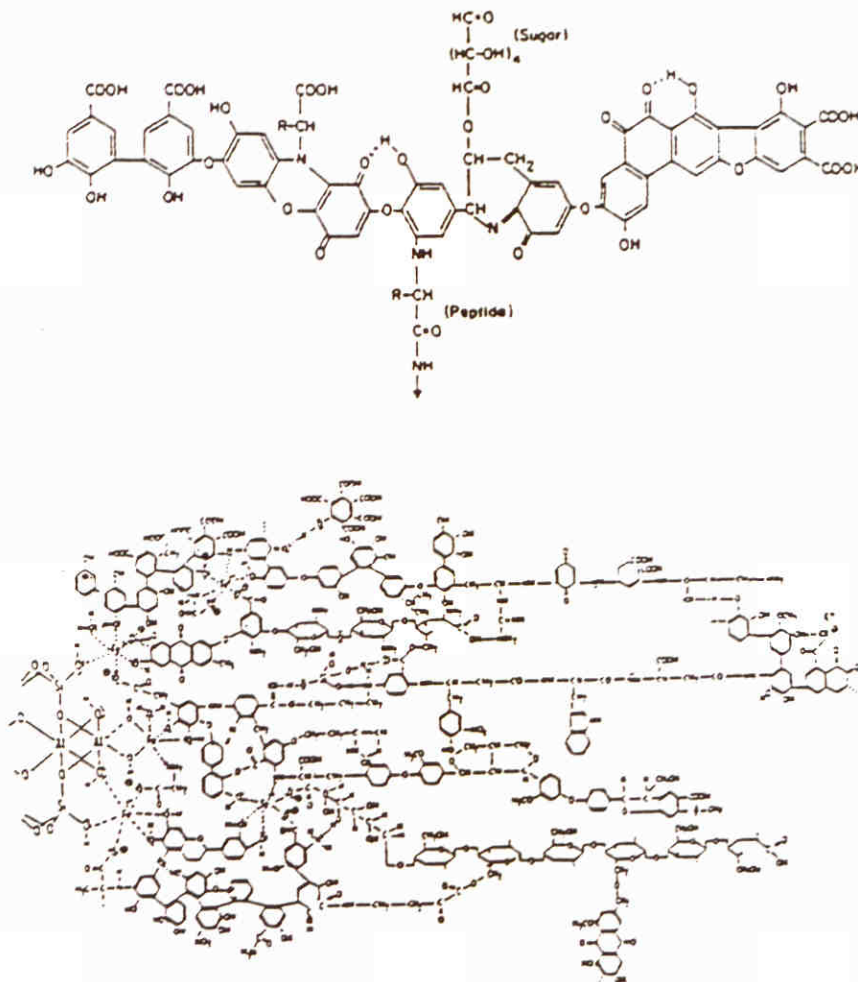


Figure 3.1 Examples of molecular structure of humic matter in soil (Senesi, 1992).

Table 3.1 The composition of humic matter (Senesi, 1992).

Ranges of Major Elemental Composition (%) and Functional Group Content (meq/g) of Soil, Aquatic, and Sedimentary Humic Acids (HA) and Fulvic Acids (FA)

Parameter	Soil		Freshwater		Seawater	Sedimentary	
	HA	FA	HA	FA	FA	HA	FA
C	53.8-58.7	40.7-53.1	50.2-62.1	41.6-59.7	50.0	48.4-53.7	41.1-48.9
O	32.7-38.7	39.7-49.8	23.5-44.8	31.6-51.6	36.4	32.3-40.8	37.6-47.0
H	3.2-6.2	3.2-7.0	3.1-5.1	2.7-5.9	6.8	5.0-6.3	3.9-6.4
N	0.8-5.5	0.9-3.3	0.5-3.2	0.5-2.2	6.4	4.6-6.7	7.1-8.2
S	0.1-1.5	0.1-3.6	0.6-1.0	0.4-4.3	0.5	—	—
Total acidity	5.6-7.7	6.4-14.2	7.1-8.9	9.6-16.6	—	3.0-5.5	2.0-5.5
COOH	1.5-5.7	6.1-11.2	4.0-5.9	4.0-8.9	5.5	2.0-4.0	1.0-4.0
Phenolic OH	2.1-5.7	0.3-5.7	2.0-3.0	0.8-3.0	—	0.5-2.5	0.0-1.5
Alcoholic OH	0.2-4.9	2.6-9.5	—	—	—	0.0-3.0	—
Quinonic CO	1.4-2.6	0.3-2.0	4.3-5.1c	4.3-7.4c	—	3.0-5.0	5.0-6.0
Ketonic CO	0.3-1.7	1.6-2.7			—		
OCH ₃	0.3-0.8	0.3-1.2	—	—	—	—	—

Being rather hydrophobic and negatively charged on the average, the dissolved fraction of organic matter adsorbs on all solid soil components, preferentially on organic matter, (hydrated) oxides, hydroxides, hydroxy silicates and clay, leading to organomineral complexes (Senesi, 1992; Paterson et al., 1991). Humic acid adsorbs much stronger on hydrated Fe(III) oxide than on Mn oxide (Sager, 1992). Sorption depends on the hydrophobicity of the particle surface and the pH. When the surface of inorganic particles is substantially covered with organic matter, this may cause changing of the overall surface charge from positive to negative (Gu et al., 1994; Tipping and Cooke, 1982).

Several mechanisms have been proposed for the sorption of organic matter to (hydrated) oxides. Gu et al. (1994) state that ligand exchange between surface-coordinated OH and H₂O from oxides and several groups such as COO⁻ and OH from humic/fulvic acids is a much favoured mechanism. Desorption proceeds much slower than adsorption. The hysteresis would be caused mainly by multi-site binding. Whereas adsorption is a fact when one binding site has been occupied, desorption occurs only when all bonds, which were formed later on, have been undone. Experimental data for sorption of natural organic matter on iron oxide showed that initial desorption is small and further desorption is not significant even after 63 days. This may lead to the conclusion that adsorption is practically irreversible, unless the pH increases dramatically or the oxide is dissolved through reduction.

(Hydrous) iron and manganese oxides

Hydrous Fe and Mn oxides occur as surface coatings and as small particles (Sager, 1992). They contribute significantly to the total surface area in soil. The properties of Fe and Mn oxides vary greatly depending on their broad oxidational status and crystallinity. The naturally occurring crystallized forms are rather well known for iron, but much less defined for manganese, which is related to the variable valency of manganese (Paterson et al., 1991).

Principal Fe(III) species are the hydrous oxide goethite, and the oxide hematite. Poorly defined partially amorphous and partially crystalline minerals such as ferrihydrate determine the solubility of iron in the soil solution. An average apparent stoichiometry for a range of redox conditions seems to be $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ according to Schwab and Lindsay (1983). The bulk structure of amorphous hydrous iron oxide is uncertain: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, with n varying from 1 to 3. The hydrous oxide is highly disordered and porous. It resembles a swollen gel rather than a homogeneous solid phase. Specific surface areas are very large, probably between 840 and 300 m^2/g . Originally precipitated as a completely amorphous solid, FeOOH is gradually transformed into goethite (α -FeOOH), a rather inert mineral (Dzombak and Morel, 1990). Generally 2-10% of goethite appears after 15 days of aging of precipitated amorphous hydrous iron oxide.

Variable, pH dependent charges are associated with the surface of oxide and (oxy)hydroxide minerals (Evans, 1989). Amorphous hydrous iron oxide has a positive surface charge below the point of zero charge at pH 7.9-8.2 according to Dzombak and Morel (1990). They provide for the two consecutive surface proton dissociation reactions:

$$\text{pK}_{a1} = -7.29 \text{ and } \text{pK}_{a2} = -8.93$$

The solubility of Fe(III) from pure hydrous oxides is extremely low. It is controlled by complexation rather than acidity. Fulvic acids and acids like oxalic acid are most effective, although little evidence is available for the existence of Fe^{3+} -humic chelates at pH higher than 7 (Loeppert et al, 1994).

Manganese is usually present in amorphous and crystalline manganates (Mn_nO_{2n}), with birnessite ($n=7$) mentioned as the most frequently encountered mineral (Paterson et al., 1991). The manganates may contain substantial quantities of K, Ba and Al. The soluble species is Mn^{2+} , complexation of which may be ignored. Consequently, the solubility is controlled by p_e and pH. The usually positive surface charge depends on the structure of the mineral. The point of zero charge varies from pH 8.2 to pH 2.5.

Hydrous oxides are among the most reactive components of soil, especially in acidic soils (Paterson et al., 1991). Iron can be released into the soil solution by acidic weathering and can be redeposited elsewhere in the soil. The surface properties may be changed significantly by adsorbed humic acids, fulvic acids and anions (phosphate, silicate, etc.). Surface sorption of humic and fulvic acids through covalent binding is very strong. Meng and Letterman (1993) experimented with the rapid formation of hydrous iron hydroxide and aluminum hydroxide from solution in a amorphous silica suspension. They found that iron did not associate with the silica at precipitation, in contrast with the behaviour of aluminum.

Aluminum hydroxides and silicates

Naturally occurring mineral forms of aluminum are well known. These are according to Paterson et al. (1991):

- hydroxy silicates (amorphous allophanes, imogolite);
- hydroxide interlayers in minerals such as vermiculite and smectite; and
- crystalline hydroxides (gibbsite, boehmite).

Gibbsite being a typical (sub)tropical weathering product, is rarely found in the soil of temperate zones. Hydroxide interlayers are stable in soil at the pH range 4-7. At pH > 7 the aluminum tends to be replaced with Ca and Mg. Allophanes are the main forms in the soil of temperate zones, which are stable when the pH is higher than 4.8. Allophanes have a sheet structure, whereas imogolite occurring in minor quantities has a tube structure. Allophanes are probably formed when solubility products are exceeded as the consequence of evapotranspiration of water. However, the solubility of aluminum can be greatly enhanced by complexation with organic acids such as humic acids, fulvic acids and oxalate, especially in acidic soils (Bloom et al., 1979).

The surface of aluminum hydroxide particles is positively charged in acid, and negatively charged in alkaline solutions (Sager, 1992). Therefore, the adsorption characteristics may be different for carbonaceous and non-carbonaceous soils. Allophanes do not have significant cation exchange capacity (Paterson et al., 1991). The surface properties may be changed significantly by adsorbed humic acids, fulvic acids and anions (phosphate, silicate, etc.), and depend on the extent of association of hydroxides and silicates (Meng and Letterman, 1993).

Clay

Clay is a generic name for quite a number of different aluminum-iron silicate minerals. Differences are determined by the crystal structure (layered platelets), the aluminum-iron ratio and the incorporation of various other metals (K, Na, etc.). Illite is a dominant clay mineral in many Dutch soils. The slow chemical weathering of clay leads to the formation of non-crystalline Al and Fe hydroxides and silicic acid. This may be accompanied with the formation of secondary clay minerals such as kaolinite (Sager, 1992).

Evans (1989) describes that structural, rather constant, negative charges are associated with the surfaces of clay minerals. The sorption capacity of clay minerals for cations varies substantially among the various minerals. pH dependence of cation sorption arises from the covering of clay particles with (hydrous) oxides and organic matter.

Calcium carbonates

Loeppert et al. (1994) conclude that calcite, the most important calcium carbonate occurring in soils and sediment, is stable at pH higher than 7.5. Appreciable substitution of Mg for Ca can occur in the crystal lattice upto 10%. The coprecipitation of Ca and Mg carbonate strongly depends on the Mg/Ca ratio in solution (Sager, 1992). Dolomite in which half of Ca is replaced with Mg occurs in some soils.

Calcite precipitates at increasing pH, it dissolves at decreasing pH and increasing $p\text{CO}_2$. Large supersaturation (3-40x) is found often in pore water, which is the consequence of kinetic inhibition of precipitation (Sager, 1992).

Organic substances adsorb strongly on calcite, which affects its relatively weak cation sorption capacity (Sager, 1992).

3.1.2 Anoxic soil and sediment

Organic matter

Humic substances are highly resistant to decomposition under anoxic conditions, especially when concurrent with acid conditions. Decomposition effectively has come to a halt in peaty soil and sediment, when little percolation of oxygen containing groundwater occurs.

Hydrous iron and manganese oxides

Although not thermodynamically stable, substantial amounts of hydrous oxides may still be present under sustained anoxic conditions when no decomposition of organic matter occurs. This process would have to deliver the electrons required for the reductive dissolution of the hydrous oxides. The hydrous oxide mineral lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) is metastable in transient regions (Tipping et al., 1984).

Iron and manganese carbonates

Ferro carbonate (siderite) is the stable iron mineral under reducing conditions, when not enough sulfide is present to bind all iron (Ankley et al., 1994; Zhuang et al., 1994; Paterson et al., 1991). MnCO_3 (rodochrosite) is the stable mineral, controlling the solubility of Mn under reducing conditions (Tipping et al., 1984; Santschi, 1990).

Iron and manganese sulfides

Soil and sediment contain ferro sulfides, amorphous and crystalline such as mackinawite (FeS_{1-x}), greigite (Fe_3S_4) and pyrite (FeS_2), whereas amorphous sulfides usually control the solubility of iron. Pyrite arises from the addition of sulfur to FeS and has very low solubility (Ankley et al., 1994; Zhuang et al., 1994; Paterson et al., 1991). It is thermodynamically the most stable form of ferro sulfides and may be present as single crystals or framboids (ball shaped crystal clusters). Manganese sulfide might also be present (Santschi et al., 1990), but there seems to be some doubt whether it occurs as pure mineral or as solid solution in FeS.

3.1.3 Processes near the redox interface

Redox processes in surface soil systems are basically driven by the microbial decomposition of organic matter and the penetration of electron acceptors into the decomposition zone. Shifting of the (ground)water table in soil or intermittently flooded sediment is a major factor with respect to the availability of electron acceptors for the decomposition process, of oxygen and nitrate in particular.

Upward movement of the groundwater table retards the penetration of oxygen from the atmosphere. The resulting reduction of soil constituents as oxygen and nitrate are rapidly depleted proceeds at a rate determined by ongoing decomposition of organic matter. The reduction concerns manganese, iron, sulfate and eventually organic matter itself, leading to the production of methane. Mineral sulfides and sometimes carbonates are the resulting metal species.

Santschi et al. (1990) present in a review article on chemical processes at the sediment-water interface the ideal sequence of redox reactions in surface sediments as a function of the redox potential (Figure 3.2). This scheme might suggest that the various redox couples are active at the same time. However, thermodynamically favoured processes are not necessarily favoured kinetically. In reality the reduction of hydrous manganese and iron oxides concurs with sulfate reduction, as the redox processes are interlinked. The metals are in a solid phase and are reduced at the surface of mineral particles by sulfide as an important electron donor.

Patrick and Jugsujinda (1992) performed experiments to study the sequential reduction and oxidation of inorganic nitrogen, manganese and iron in flooded soil. They found little overlap between the reduction and oxidation of the manganese and the iron systems. It is suggested that manganese could move through the soil profile much more readily than iron, because of its higher solubility.

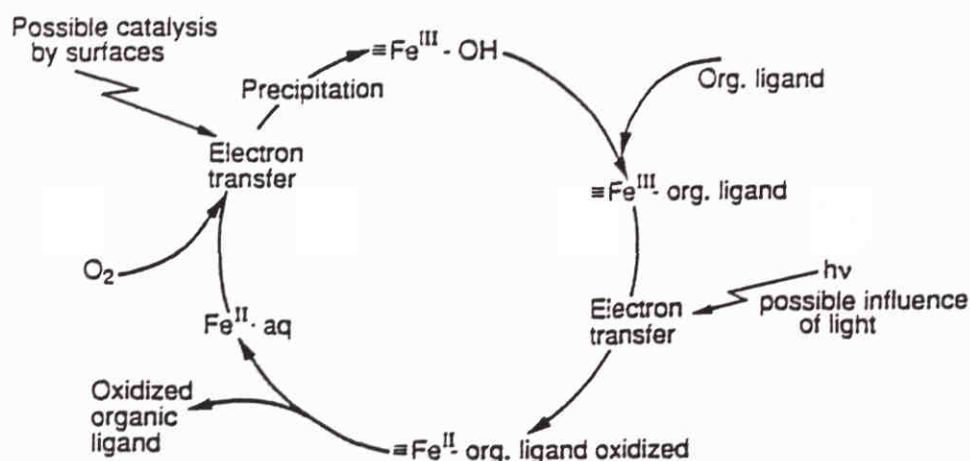


Figure 3.2 The 'local' iron cycle (Stumm and Sulzberger, 1992).

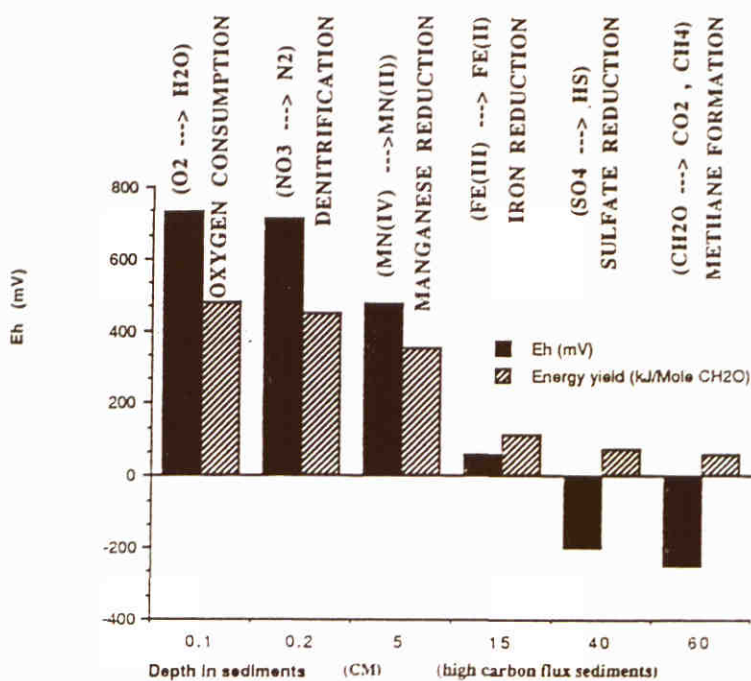


Figure 3.3 Sequence of redox reactions in surface sediments (Santschi et al., 1990, as adapted from Reeburgh, 1983).

Downward movement of the water table induces the opposite effects. Oxygen is reintroduced into the reducing environment. Dissolved sulfide will be oxidized rather rapidly. However, the reoxidation of ferro and manganese sulfides (and carbonates) into hydrous oxides and of solid sulfur into sulfate takes more time.

Santschi et al. (1990) mentioned that the oxidation of sulfide consumes alkalinity, whereas the reduction of the metals produces alkalinity, which may lead to a rather constant pH for sediment in steady state. However, substantial change of pH may occur locally, when the redox interface moves rapidly.

The main redox processes are described below in detail with respect to mechanism and kinetics.

Reduction of iron

Stumm and Sulzberger (1992) describe intermittent reduction-dissolution-oxidation-precipitation of iron (Figure 3.3). Reductive complexation of iron (III) at the mineral surface by sulfides or organic substances like fulvic acids, oxalic acid and acetic acid seems to be the dominant, rate controlling mechanism. Microbial enzymatic reactions complement these basically chemical reactions, but little information is available regarding the relative magnitude of the contribution of microbes. The surface complex formation with the hydroxyl and carboxyl groups of acids or with sulfides is followed by electron transfer. Although several stages can be distinguished in the reaction mechanism, the reductive dissolution is more or less proportional to the dissolved ligand concentration, meaning that first order but pH dependent kinetics may be applied. The time scale of the reductive dissolution varies from hours to months, depending on the intensity of organic matter decomposition.

Sulfide is produced from microbial sulfate reduction and organic matter decomposition. It forms an important source of electrons for the reduction of iron (III) in case of significant sulfate reduction. Davies-Colley et al. (1985) calculated the sulfide speciation using thermodynamic data (G_f , $\log K$) from various sources. They describe the overall redox equilibrium as:



It is concluded that dissolved sulfide concentrations may rise to $10^{-3/2}$ mol/L when the sulfide binding capacity is utilized completely. In case of substantial binding capacity, sulfide concentrations may be smaller than 10^{-5} mol/L.

Peiffer et al. (1992) performed experiments on the kinetics and mechanism of the reaction of hydrogen sulfide with lepidocrocite within a pH range of 4-8.5. According to previous studies they suggest that a surface reaction in the form of reductive dissolution is rate controlling the reduction of hydrous iron hydroxide and that HS^- is the main reactive sulfur species replacing a hydroxyl group. It is to be expected then, that the rate decreases with $\text{pH} < 7$ as HS^- becomes a minor species at low pH. Elemental sulfur is indicated as the main oxidation product at short time scale. Sulfite and sulfate may be produced at longer time scales, as was observed by others for the reaction with hematite.

The reaction mechanism that is postulated encompasses 4 steps: a) reversible adsorption of HS^- , b) reversible electron transfer, c) reversible release of the oxidized product, d) detachment of Fe^{2+} . The overall rate law is given as:

$$R = k \cdot \{>\text{FeS}\} + k' \cdot \{>\text{FeHS}\}$$

in which:

$\{>\text{FeS}\}$ and $\{>\text{FeHS}\}$ are surface concentrations.

It is argued that $>\text{FeS}^-$ is of minor importance for the redox reaction.

A maximum was observed for the pseudo first order rate constant with respect to total dissolved sulfide at pH 6-7, which confirmed the dependency of the oxidation rate on the surface speciation. Empirical rate laws for the disappearance of sulfide from the solution were determined as:

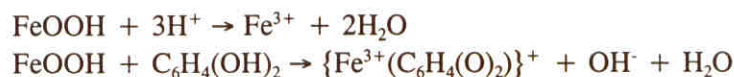
$$R = k_a \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{H}_2\text{S}]_{\text{tot}} \cdot A \quad \text{for } 5 < \text{pH} < 6$$

$$R = k_b \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{S}]_{\text{tot}} \cdot A \quad \text{for } 7 < \text{pH} < 8.6$$

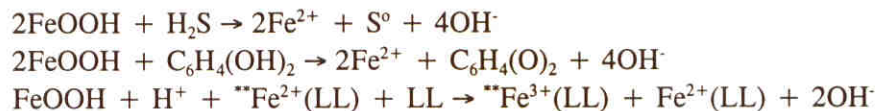
The rate constants k_a and k_b are respectively $1.5 \cdot 10^{-13} \text{ mole}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ and $2.1 \cdot 10^{-6} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. A denotes the surface area concentration of lepidocrocite in $\text{m}^2 \cdot \text{l}^{-1}$. According to the investigators, the rate at pH range 6-7 may have been underestimated due to very fast kinetics. The specific surface area of the lepidocrocite used was determined as $57.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, which is high compared to the specific surface area of loam soils (80% sand, 10% loam, 10% clay; $\pm 15.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Luther et al. (1992) proposed a reaction mechanism for the reduction of iron in a salt-marsh system. Next to hydrogen sulfide dissolved organic substances are considered as reactants. The role of the latter is not well understood. It is postulated that organic ligands draw Fe(III) from amorphous ferrihydrite and less crystalline lepidocrocite into the solution either through reductive or non-reductive dissolution. Dissolved Fe(III) may react with soluble sulfide (preferently) and iron sulfide minerals, predominantly pyrite in their experiments. Sulfide is oxidized by Fe(III), resulting in dissolved Fe(II), which would cause more mineral Fe(III) to dissolve. It is thought that bidentate ligands with carboxylate groups produced by bacteria are most active. Catechols are mentioned in particular. The following reaction schemes are presented, in which catechol is representing organic ligands:

for non-reductive dissolution:



for reductive dissolution:



When H₂S is not present in excess, the pyrite that was formed earlier from Fe(II), sulfide and sulfur may be oxidized in the presence of hydrous iron oxides according to the following overall reaction, in which organic ligands play a mediating role:



A reactivity experiment with pyrite, ferrihydrite and salicylate at the absence of oxygen showed linear increase of dissolved Fe(II), which seems to support the occurrence of this reaction. When sulfate reduction is (becomes) the dominant process, the excess sulfide will precipitate with Fe(II) as iron sulfide, from which pyrite is formed by the addition of sulfur. The above scheme shows that the iron system delivers a buffering capacity to the sediment.

Formation of pyrite

Schoonen and Barnes (1991) investigated the formation of pyrite (and marcasite) in FeS_n-mixing experiments at 25 °C and pH 6-8 within a time scale of 60 days. The probable formation reaction with polysulfides is as follows:



Reported solubility products are provided for pyrite, marcasite, greigite (Fe_3S_4), mackinawite (FeS_{1-x}), troilite, pyrrhotite and amorphous iron sulfide. The authors confirm what was found in other reported investigations. Pyrite forms readily upon aging of amorphous iron sulfides in the presence of elemental sulfur, but nucleation of pure pyrite from a supersaturated solution appears to be kinetically hindered. The nucleation point is reached at a level at which the solution is supersaturated with respect to iron monosulfide. Once pyrite (or marcasite) is present, it may grow at a measurable rate in FeS undersaturated solutions. It was shown that marcasite grows slower than pyrite.

Marnette et al. (1993) studied the formation of pyrite in two fresh water sediment systems, acidic shallow moorland pools. The formation of single crystals may proceed within hours, as was shown in other investigations, whereas the formation of framboidal pyrite (clusters) takes years. Pyrite can form out of iron sulfides at the presence of polysulfides that are produced from sulfide in particular when oxidants are available. The formation of pyrite therefore requires an environment, which is intermittently and partially oxidized. Marcasite, abundantly present in the moorland sediments, may be more important than pyrite at relatively low degree of oversaturation with respect to these minerals.

Oxidation of ferrous sulfides

Santschi et al. (1990) indicate that Fe^{2+} and H_2S can be oxidized rapidly by dissolved oxygen via inorganic reactions, but several strains of bacteria can mediate and exccelerate the oxidation and use the reaction energy. The oxidation of iron and manganese mainly occurs at particles surfaces. The oxidation rate of ferrous iron is pH dependent as hydrolized iron(II) in solution or on mineral surfaces seems to be the main reactant next to dissolved oxygen.

The rate of the inorganic iron oxidation in solution is (Stumm and Morgan, 1981):

$$R = k \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{pO}_2] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

pO_2 is the partial pressure of oxygen (atm) and $k = 8 \cdot 10^{13} \text{ l}^2\text{m}^{-1}\text{atm}^{-1}\text{mol}^{-2}$ at 20 °C. Ahmad and Nye (1990) provide values of the rate constant k in this equation, in which pO_2 is replaced by the molar concentration of dissolved oxygen. Values found in two different earlier investigations are $1.8 \pm 0.6 \cdot 10^{14} (\text{mol.l}^{-3})^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ at 20.5 °C and $2.16 \cdot 10^{14} (\text{mol.l}^{-3})^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ at 25 °C.

Ahmad and Nye (1990) performed experiments on the oxidation of ferrous iron in a low humus tropical rice paddy soil (clay loam) in order to further understanding of the reaction kinetics. They indicate that acidification of the aerobic layer constitutes a complication to these kinetics, for the rate of oxidation of dissolved Fe(II) increases with pH. Another pH effect concerns the equilibrium between the dissolved and adsorbed cations including Fe(II). Not only dissolved Fe(II) will be oxidized but also Fe(II) adsorbed on hydrous ferri oxides, clay and humic matter. Moreover, it is mentioned that redox reactions in soil usually reach equilibrium only slowly. Most are catalyzed. Atmospheric oxidation of ferrous iron appears to be catalysed by ferric oxide, which may also be applicable to soils.

The oxidation in the experiments proceeds in two steps, the first of which is much faster than the second. It has been suggested elsewhere that the first step refers to the strictly chemical oxidation of dissolved Fe(II), whereas the second step involves both chemical and microbial oxidation of Fe(II) at or in the solid phase. Ahmad and Nye however, assume as most likely mechanism that two different reaction sites are present at the solid phase. Indications were found for slow oxidation of Fe(II) adsorbed on Fe(OH)₃, as the access of dissolved oxygen might be restricted. From their experimental results it is deduced that Fe²⁺ adsorbs significantly at pH > 5. Below pH 5 the original exchange complex is more important.

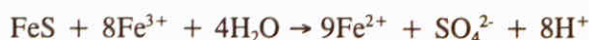
Ignoring the second slow oxidation step Ahmad and Nye formulated the overall oxidation rate as:

$$R = k_1.[Fe^{2+}]_l.[O_2] + k_s.[Fe^{2+}]_s.[O_2]$$

It was found that the solid phase oxidation dominates over the dissolved phase oxidation, both from the quantitative point of view and from the kinetic point of view, as it appeared that overall oxidation as well as solid phase oxidation were only slightly pH dependent (pH 4.75-6.5). The rate constant k_s was determined as 0.25 mol⁻¹.l⁻¹.s⁻¹ at pH 5.75 and 20 °C. However, this number may be rather soil specific, because diffusion of oxygen to the adsorption sites may be the primary rate limiting process.

Kirk et al. (1990) used the above findings to formulate a model to describe the diffusion oxidation phenomena in a soil column. This model takes pH into account as it influences the mobility of Fe(II) strongly. Sulfur, however, is not considered. The relatively slow oxidation of dissolved Fe(II) is ignored. The model clearly predicts the fall of the pH at the oxidation zone as well as the development of an iron enriched zone near the redox interface. However, its results appear to be strongly dependent on the oxidation rate and the process parameters for Fe(II) adsorption. The movement of soil acidity is greatly dependent on the HCO₃⁻ concentration, which in its turn depends on the CO₂ pressure.

Zhuang et al. (1994) studied the oxidation of sediment through reaeration. They formulate the overall reactions as follows:



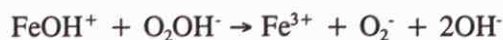
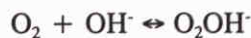
The oxidation of FeS proceeds rapidly and is completed after 3 days. The oxidation of pyrite proceeds much slower. Assuming abundance of dissolved oxygen, the following first order kinetic constants can be inferred from their data:

- oxidation of FeS: $k = 5-15 \text{ d}^{-1}$ (0-12 h) and $1-5 \text{ d}^{-1}$ (> 12 h)
- oxidation of pyrite: $k = 0.04-0.18 \text{ d}^{-1}$ (0-10 d) and 0.01 d^{-1} (> 10 d)

The constants appear to be time and location dependent. pH-dependency has not been considered as such, but during the oxidation the pH drops from 7 to 6.

Liang et al. (1993) studied the effect of dissolved natural organic matter (NOM) on the oxidation of Fe(II) at low partial pressure of oxygen, referring to the reported inhibiting effect of most dissolved organic substances. They define the rate constant on basis of $(H^+)^{-2}$ instead of $(OH^-)^2$. At DO saturation (0.2 atm), pH 7, 21.5 °C and the absence of organic matter k_H is determined as $2.1 \pm 0.7 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$. The presence of NOM did have only a small effect on the rate under these conditions. The observed progressively increasing rate constant is attributed to autocatalysis by ferric hydroxides.

Repeating the experiment at low DO (0.02 and 0.005 atm) showed that the rate decreased as expected, but the presence of natural organic matter enhanced the oxidation. A 4 times acceleration was achieved by the addition of 2 mg/l NOM, bringing the overall first order rate back to more or less the value mentioned above. These observations are explained from the occurrence of two oxidation pathways. One path concerns the inorganic reactions, dominant at high pO_2 :



Another pathway would become important also at low pO_2 :



Once again the activity of carboxylic groups is stressed.

Oxidation of pyrite

Morse (1991) investigated the oxidation of pyrite in oxygen saturated seawater. He mentions that Fe(III) is important in the oxidation process at low pH, whereas oxygen is the main oxidant at near neutral conditions. It has been reported earlier that oxidized iron coating reduces the oxidation rate. Morse observed that the rate was rapid during the first one or two days and that the initial rapid oxidation was followed by slower oxidation. He suggests that the grain size distribution is the most important factor in this phenomenon. Small particles are oxidized rapidly, the bigger particles oxidize notably slower. These particles also have more chance to develop substantial iron(III) coating as they exist much longer. The initial rate at oxygen saturation and 22 °C (pH?) was calculated to range 0.03-0.18 d^{-1} (diameter 0.25-0.05 μ), the long term rate 0.007-0.0008 d^{-1} (diameter 1.2-9.8 μ).

Ritsema and Groenenberg (1993a/b) studied the oxidation of pyrite in a drained Dutch polder soil. They show that calcite and dolomite (less readily) dissolve to neutralize the acidity produced at the oxidation of pyrite, using a diffusion reaction model with good result. The dissolution and precipitation of calcite and dolomite are described as kinetically limited processes according to:

$$R \text{ (kg.m}^{-3}\text{.day}^{-1}) = k \cdot (Q - K) \cdot \rho/\Theta$$

in which:

K = the molar solubility product ((mole.m⁻³)² or (mole.m⁻³)⁴)

Q = the ion activity product ((mole.m⁻³)² or (mole.m⁻³)⁴)

rho = the bulk density of the solid phase (kg.m⁻³)

Θ = the volumetric water content (-)

Rate constants k are given for calcite and dolomite respectively as 1.6 10⁻⁶ (mole.m⁻³)⁻².day⁻¹ and 1.0 10⁻⁷ (mole.m⁻³)⁻⁴.day⁻¹. However, the source of these numbers is not revealed.

Moreover, gypsum and iron hydroxide precipitate during the oxidation process, for which instantaneous equilibrium is assumed. The investigators expect that the oxidation rate will decrease in time due to the formation of an oxidized iron coating of the pyrite particles.

The oxidation rate of pyrite is formulated as being first order with respect to the surface area of the crystals. The latter is described as a function of the average particle size. Moreover, the rate constant is a function of dissolved oxygen (power 0.5-0.8) and is slightly pH dependent. The investigators use $K = 0.052 C^{0.5}$. This results at 28 °C in:

$$R \text{ (kd.m}^{-3}\text{.day}^{-1}) = 0.31 X_{\text{FeS}_2} \cdot C^{0.5} / (\rho \cdot d)$$

in which:

X_{FeS₂} = the pyrite content (kg.m⁻³ soil)

rho = the density of pyrite (5000 kg.m⁻³)

d = the average particle diameter (m; about 50 μ)

At abundance of oxygen a first order oxidation rate can be determined from their experimental results as being about 0.005 day⁻¹ (T about 20 °C). Low oxygen concentrations (< 1 mg/l) reduce this rate with a factor of 50. The concurrent calcite dissolution indicates that this process is not limiting with respect to buffering of the pH.

Oxidation of dissolved sulfide

Buisman et al. (1990) studied the oxidation of sulfide in aqueous solutions. They present a generally accepted empirical rate equation:

$$R \text{ (mg.l}^{-1}\text{.h}^{-1}) = k \cdot [\text{S}^{2-}]^m \cdot [\text{O}_2]^n$$

The reaction mechanism has not yet been identified unequivocally. Earlier reported values of m and n range from 0.4 to 1.15 and from 0.21 to 1 respectively. The authors found $k=0.57$, $m=0.41$ and $n=0.39(\log S^2)$ at pH 8 and 25 °C. However, their formulation has been derived for oxygen consumption at very high sulfide concentrations in the range of 10-600 mg/l. It was assumed that sulfur was the oxidation product, whereas at lower S/O ratios sulfite and sulfate are produced. So it seems that the equation produces too high rates at concentrations smaller than 30 mg/l. Nevertheless, the comparison with rates provided by other research quoted by Buisman et al. (1990) shows that the relation gives similar results.

Oxidation of manganese

Wilson (1980) carried out experiments with reaerated solutions in order to assess the catalytic effects of various substances on the oxidation of Mn^{2+} . Referring to earlier work, he formulates the autocatalytic and heterogenous oxidation at abundance of oxygen as follows:

$$R = k_0 \cdot [Mn^{2+}] + k \cdot [Mn^{2+}] \cdot [MnO_x]$$

The second part tends to dominate the reaction, so that the observed k_{obs} is more or less equal to the heterogeneous rate constant k . The reaction equation for the rate limiting step would be:



The pH-dependency is described as:

$$k_{obs} \text{ (l.mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ ?)} = \text{const. (OH}^{-}\text{)}^2$$

The constant was determined as $10^{+8.7}$ on a molar basis at pH values around 9. k_{obs} obtains a maximal value at pH 9.4 due to the precipitation of $Mn(OH)_2$.

Goethite, clay and organic matter appear to stimulate the reaction by (postulated) sorption of $MnOH^+$ at the particle surface ($-O^-$), thereby taking over the role of one hydroxyl group in $Mn(OH)_2$. Goethite is much more effective than the other substances and may cause a tenfold increase of the reaction rate at concentrations in the order of 150 mg/l. When an abundance of goethite is present, the reaction rate changes into a simple first order equation with respect to the dissolved Mn^{2+} concentration. The presence of dissolved humic matter in the range of 5-50 mg/l reduces the oxidation rate substantially, due to complexation of Mn^{2+} .

3.2 Metal speciation

3.2.1 Oxidic soil and sediment

McBride (1989) provides a rather comprehensive summary of the available knowledge regarding the main components and processes controlling heavy metal solubility in soils and sediments. The information presented below leans heavily on this summary. Evans (1989) describes the mechanisms and formulations of the main reactions.

Heavy metals in the soil solution are fractionated among the free metal ion and inorganic and organic complexes. More or less in a descending order of affinity, metals can be adsorbed to:

- organic matter (particulate and dissolved humic substances);
- hydrous iron oxides (Fe(OOH), amorphous, goethite);
- oxides of manganese (MnO₂, amorphous, birnessite);
- aluminum hydroxide (Al(OH)₃, amorphous, gibbsite);
- aluminum silicates (Al(SiO₂)₃, amorphous allophanes);
- clay minerals (illite, vermiculite, kaolinite, bentonite, montmorillonite, etc.); and
- calcium carbonate (amorphous, calcite).

(Co)precipitation with hydroxides and carbonates occurs under specific conditions. Brümmer et al. (1986) indicate that organominerals play a part in binding metals, but their role is not clear.

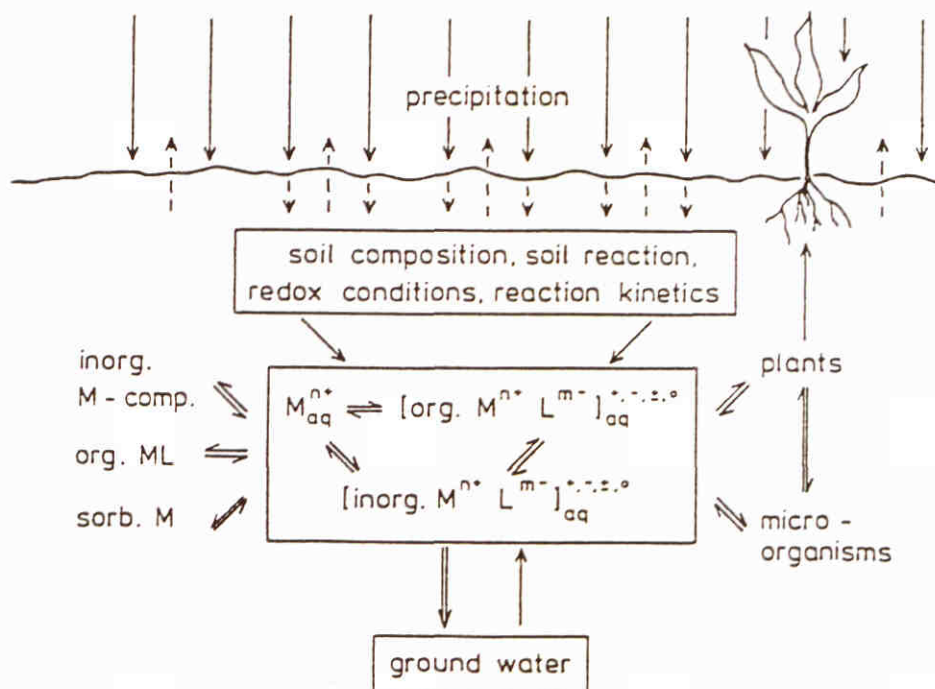


Figure 3.4 Forms and mechanisms of binding heavy metals in soil (Brümmer et al., 1986).

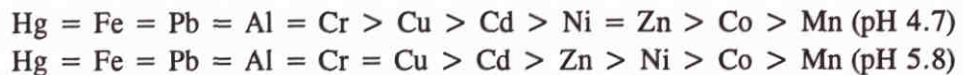
The binding mechanisms of heavy metals are different for the various compounds in soil or sediment. The binding is a function of macrochemical composition, pore water solution composition, pH, ionic strength and redox conditions (Brümmer et al., 1986; Figure 3.4). The ionic strength in most natural systems is strongly related to the chlorinity of a solution and affects chemical equilibria through the activity of dissolved species. Increasing ionic strength usually leads to overall enhancement of metal solubility. No explicit attention is paid to the effects of ionic strength in this section.

Sorption on organic matter

The sorption of metals by organic matter can be partially explained as a simple ion exchange process between H^+ and a metal ion. Outer-sphere, electrostatic bonding occurs notably at high metal loading. However, it is assumed that the formation of inner-sphere, covalent complexes with several functional groups is dominant in the sorption of heavy metals by humic substances (Senesi, 1992; Allen and Yin, 1996; Goody et al., 1995). A typical affinity sequence given by McBride (1986) is:



Sorption selectivity depends on the nature of the organic matter and is only slightly pH dependent at trace concentration level according to Evans (1989):



Elliott et al. (1986) show experimentally that the removal of organic matter from two soils resulted in the reverse of selectivity for Cd and Zn, which demonstrates that organic matter adsorbs Cd preferentially over Zn.

Moreover, the extent of adsorption is determined by the pH, the extent of metal loading, and the presence of competing metals. Calcium in particular may occupy a large portion of the sorption sites. Brümmer et al. (1986) argue that organic matter maintains a high sorption capacity for metals even at low pH, whereas oxides lose their capacity at decrease of the pH. At lower pH organic matter makes up the larger part of the adsorption capacity, whereas oxides do so above pH 5 (Elliott et al., 1986).

Many functional groups containing O, N and S are involved in complexing heavy metals. O is associated with basic groups as -OH (alcohol) and =O (carbonyl), and acidic groups as -COOH (carboxyl) and -OH (phenolic). N occurs in basic groups as -NH₂ (amino) and -NH-CO- (amide). S is to be found in basic groups as -S- (thioether) and in acidic groups as -SH (thiol). Carboxylic and phenolic groups are by far the most abundant. Phosphate groups behave as OH containing groups. The preference of metals for specific ligands is roughly as follows (Evans, 1989; Senesi, 1992, Table 1):

- mercury, cadmium and lead (possibly to a lesser extent), being soft Lewis acids: S > N > O; and
- calcium, magnesium, sodium and potassium, being hard Lewis acids: O > N > S.

Zinc, copper, nikkel, iron, manganese and cobalt (borderline Lewis acids) show intermediate behaviour and can compete with the other two groups. Phenolic groups are especially important for the chelation of Fe^{3+} . Probably mixed complexes are formed, involving two functional groups, mostly carboxyl and phenolic groups. Non-aromatic carboxyl and hydroxyl groups are speculated to be important in metal ion binding in the aquatic environment (Senesi, 1992).

Arsenate, the stable form of arsenic under oxidizing conditions, behaves very similar as phosphate, meaning that it has a rather high affinity to organic matter, its hydroxyl and carboxyl groups in particular (De Haan and Zwerman, 1978). Adsorption is strong at low pH and weak at high pH.

Sorption on (hydrrous) iron oxides

The sorption of heavy metals on hydrous iron oxides is highly specific and causes the release of H^+ ions (Evans, 1989; Forbes et al., 1976). The oxygen atoms on the mineral surface coordinated to one or more iron atoms form the bonding sites. Sites may differ in the degree of protonation: $\text{Fe}_n\text{O}^{(n-2).1/2}$, $\text{Fe}_n\text{OH}^{(n-1).1/2}$ and $\text{Fe}_n\text{OH}_2^{n.1/2}$. The average degree of protonation depends on the pH. Dzombak and Morel (1990) give site densities of 0.001-0.01 mol/mol Fe in amorphous hydrous iron oxide.

Venema et al. (1996a/b) found that the number of protons released for each M^{2+} ion adsorbed on goethite increases with the pH and varied from 1.4 to 1.7 between pH 6 and 9. The ratio may decrease at higher Cd loading. A value of 1.25 has been found. Besides the competition of metal ions with H^+ , the following causes are being mentioned for the pH dependency of the adsorption of metals to hydrous oxides:

- pH dependent surface charge (McBride, 1989);
- the tendency of the metal ion to hydrolyze ($\text{Me}(\text{OH})^+$) in solution, increasingly with increasing pH (Brümmer et al., 1986; Evans, 1989); and
- acid catalized dissolution of reactive oxide sites at decrease of the pH to low values (Elliott et al., 1986).

The maximum amount of sorption occurs at a pH, slightly lower than the pKa of the hydrolysis reaction of the metal ion involved.

Metals are bound to oxygen by means of inner-sphere, covalent bonding. Electrostatic sorption is only significant at high metal loadings. Brümmer et al. (1986; table 2) provide exchange capacities and zinc adsorption capacities for bentonite, humic acid and various oxides. It turns out that the Zn adsorption capacity of the oxides is far greater than the cation exchange capacity, indicating specific covalent binding.

Singly coordinated OH^- groups, being located at isolated surface sites, seem to yield the strongest bonds. Crystalline goethite having relatively few of these groups as well as a smaller specific surface area, adsorbs metals much less efficiently than amorphous hydrous oxides.

Slow diffusion of metals into goethite crystals, manganese oxides, illites and smectites via micropores or at dislocations has been shown to be possible. The diffusion rate increases with increasing pH, with maxima varying between pH 5.5 and 6.5. (Brümmer et al., 1986).

The order of selectivity of metals is roughly consistent with the tendency of metals to hydrolyze (Kinniburgh et al., 1976; Brümmer et al., 1986; Elliott et al., 1986):



The sorption is not limited to Me^{2+} and $\text{Me}(\text{OH})^+$. Phosphate and sulfate would stimulate the sorption of zinc on oxides (Schuman, 1986) and sulfate would stimulate the sorption of cadmium on oxides (Benjamin and Leckie, 1982) in a similar way. Moreover, it has been demonstrated that the adsorption of ternary complexes (surface-metal-ligand) occur, such as oxide- Cu^{2+} -ammonia and oxide- Cu^{2+} -phosphate (McBride, 1985). The metal-ligand ratio determines whether adsorption is enhanced or inhibited. A large excess of ligands favors metal desorption. In the dominant presence of complexing anions the sorption concept would require extension (Brümmer et al., 1986).

Chromium may have two valencies in soil, Cr(III) and Cr(VI). The latter is present as chromate, HCrO_4^- and CrO_4^{2-} depending on the pH. Chromate adsorbs strongly on positively charged (hydrous) oxides in a pH dependent fashion comparable to phosphate, which means that sorption is much stronger in acidic soil than in calcareous soil. The same goes for arsenate (Masscheleyn et al., 1991). Under oxidizing conditions Cr(III) is the thermodynamically stable form as Cr(VI) is a strong oxidator (Rai et al., 1989). Consequently, Cr(VI) will react with mainly organic matter, gradually turning into Cr(III) in oxic soil. The reduction is most rapid under acid conditions (Eary and Rai, 1991). A typical time scale for the reduction is half a year for types of soil that have only low Fe(II) and organic matter contents.

Sorption on manganese oxide

Manganese oxide shows a high selectivity for certain metals, such as Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} (Golden et al. 1986). Once again hydroxyl groups, that are coordinated to manganese atoms, are responsible for the covalent binding of heavy metals. The high selectivity for Mn^{2+} and Fe^{2+} may be related to the precipitation of these metals at oxidation, which is promoted by MnO_2 .

Sorption on aluminum hydroxides

Strong proof for chemisorption of heavy metals such as Cu^{2+} to amorphous aluminum hydroxide has been delivered, whereas gibbsite shows a much smaller heavy metals sorption capacity. The sorption takes place by covalent bonding between the metal ion and the oxygen from hydroxyl groups. The dominant surfaces of gibbsite are believed to be inactive in chemisorption because the OH groups of these surfaces are coordinated to at least two Al^{3+} ions. The protonation of exchange sites causes sorption to be pH dependent (Elliott et al., 1986).

The order of selectivity of metals deviates somewhat compared to the order for hydrous iron oxides (Kinniburgh et al., 1976):



Cr(III), chromate and arsenate also adsorb onto aluminum hydroxide in similar ways as described for hydrous iron oxides (Eary and Rai, 1991; Masscheleyn et al., 1991).

Sorption on aluminosilicates

The bonding of heavy metals by means of chemisorption mainly takes place on aluminol (Al-OH) sites, which produce stronger bonds than silanol (Si-OH) sites. The reason is to be found in the stronger acidity of the silanol group. Heavy metals may also sorb onto other silicates. However, the bonds are assumed to be very weak.

Sorption on clay

The mechanism of ion exchange dominates the adsorption of metals to clay particles. The sorption is largely non-specific as electrostatic, outer sphere bonding is only a function of the valence and radius of the hydrated metal ion. Electrostatic bonding is described with the double layer theory (Evans, 1989).

Adsorbed metal ions can be relatively easily replaced with other metal ions, implying that competition for non-specific AlO-adsorption sites determines the actually occurring metal sorption. The concentration-charge effect brings along an apparent preference for high-charge ions at dilution.

Some evidence for concurrent specific sorption has been found at very low metal loading. Chemosorbing sites may be present at the edges of clay platelets (Inskeep and Baham, 1983) or be associated with impurities in the platelets (Jenne, 1968). Steric hindrance of sorption of the bigger hydrated metal ions at (in) the side of clay platelets may also play a role.

The sorption of metal cations to clay minerals varies substantially among the various minerals and increases with increasing pH. However, the dependence is less than for hydroxides and carbonates (Sager, 1992).

The so-called "particle concentration" effect has also been observed for the adsorption of metals to clays: Increasing the solids concentration reduces the partition coefficient. Several explanations have been suggested for this phenomenon, including interparticle association (DiToro et al., 1986).

Clay is a relatively weak sorbent for heavy metals. Yet, it may play a significant role in immobilizing heavy metals in soils, in which clay is a dominant component.

Sorption on calciumcarbonates

The adsorption capacity of carbonates for ion metals is even smaller than that of clays, but they are rather efficient in the scavaging of cations, Cd ions in particular. The latter is dependent of the size of the metal ion. A pH > 6.5 is required to promote the formation of solid solution of calcite and CdCO₃, which proceeds at a time scale of a week (Davis et al., 1990).

Precipitation

The precipitation of heavy metal minerals in oxic soil is dependent on concentration, pH (partial CO₂ pressure) and kinetic constraints. A lack of knowledge with regard to the latter offers a serious problem in understanding metal speciation (Evans, 1989).

Adsorption and (surface) precipitation are not easily distinguishable (Sposito, 1986). Sorption will eventually merge into precipitation of hydroxides or carbonates, when the pH is raised sufficiently and at higher metal loading of the soil. According to Farley et al. (1985), chemisorption and precipitation can be seen as end-members of a sorption continuum.

Precipitation of 'pure' heavy metal minerals will not occur at low levels of metal contamination and oxic conditions, which are normally the case in polluted soil (Evans, 1989; Brümmer et al., 1986). However, chromium may occur as precipitated Cr(OH)₃ in soils (Rai et al., 1989). Relatively prone to mineral formation is zinc in the form of ZnCO₃. Elevated pH > 7 is required (Brümmer et al., 1986). Locally, certain conditions could favor precipitation however, for instance soil liming or release of carbon dioxide to the atmosphere, both causing increase of the pH.

The coprecipitation of metals in macro-minerals seems likely to occur in soils. A coprecipitate (or solid solution) may have orders of magnitude lower solubility with respect to the heavy metal concerned than the corresponding pure heavy metal mineral. Considerable evidence has been produced for coprecipitation, for instance in case of:

- zinc and copper with iron oxide (ferrite) and manganese oxide in intermittently waterlogged soils (Sajwan and Lindsay, 1979);
- zinc with iron oxide and aluminum hydroxide at soil liming;
- chromium in iron and aluminum oxides (Rai et al., 1989);
- zinc and cadmium in calcite; and
- lead and cadmium in calcium phosphates, hydroxyapatite in particular (Driessens, 1986).

The higher the rate of mineral formation, the more likely the 'occlusion' of heavy metals seems. However, the nature of the precipitate is usually unknown.

Baron et al. (1996) have shown recently that chromate may coprecipitate with iron and potassium in highly contaminated soils to form two different minerals; KFe₃(CrO₄)₂(OH)₆ and KFe(CrO₄)₂·2H₂O. Chromate present in such minerals might be more resistant to reduction than adsorbed chromate.

Species in solution

The dissolved Zn and Cd concentrations are generally low at pH 7 to 8, but increases strongly below pH 6. Cu and Pb may show minima between pH 5 and 6, according to Brümmer et al. (1986). They explain the increase at the higher pH from the formation of organometal complexes, which may occur in humic substances rich soil in particular.

All metals form complexes with hydroxyl groups at elevated pH (hydrolysis). Chloride is important as ligand for Cd and Hg at higher concentrations, sulfate for Ni and Cd (brackish systems). Fe^{3+} and Cu^{2+} in the soil solution are almost completely in organically complexed form. Co^{2+} , Cd^{2+} en Zn^{2+} are complexed by dissolved organic matter to a smaller degree. The organic matter in the soil solution does not only consist of humic acids and fulvic acids but also of small organic alifatic and aromatic acids. The identity of complexing functional groups remains partially obscure, which limits the use of speciation models. The binding of heavy metals to large humic and fulvic acids might be considered both as an adsorption process and as a complexation process.

Chromium may be present as hydrolized Cr^{3+} -complexes and as chromate (HCrO_4^- , CrO_4^{2-}). The latter are not stable (Rai et al., 1989).

In contrast with heavy metals arsenic does not occur as free or complexed ion in the natural environment. The stable form under oxidizing conditions is arsenate, AsO_4^{3-} associated with one or more protons depending on the pH (Masscheleyn et al., 1991). Complexation with dissolved organic matter may also be important, especially at low pH.

Methylation of mercury and arsenate may occur at the presence of microorganisms. It is thought that these species are very toxic, but unimportant in general from a quantitative point of view.

3.2.2 Anoxic soil and sediment

From the viewpoint of heavy metals, highly decreased quantities of hydrous iron oxides and the presence of sulfide are the most striking differences between oxic and anoxic soil. Heavy metals except chromium will precipitate as very poorly soluble sulfides under chemically reduced conditions. Sorption on hydrous oxides and organic matter (Cu) occurs at the same time, but is usually relatively insignificant. Complexes with HS^- groups constitute a dominant part of the dissolved metal concentration. The extent of complexation is a function of pH.

The precipitation of heavy metal minerals is hardly dependent on metal concentration as the sulfides are highly insoluble. Kinetic constraints do not seem to be significant. Dissolved metal concentrations are dependent on the pH (partial CO_2 pressure) and the redox potential (partial H_2S pressure). The order of ascending solubility is (Ankley et al., 1994; Zhuang et al., 1994):



Coprecipitation occurs with (amorphous) iron sulfide but also pyrite (Ankley et al., 1994; Zhuang et al., 1994). Sorption onto sulfides like pyrite occurs, and is strongly pH dependent, which is related to hydrolysis of the metal ion (Sager, 1992).

Davies-Colley et al. (1985) studied the sulfide speciation of dissolved Cd and Cu in anoxic estuarine sediments. They state that Cu is probably present as Cu^+ in solution and as a mixture of Cu_2S (chalcocite) and CuS (covellite) in the solid phase. Cd occurs in CdS (greenockite). Moreover, they argue that:

- Cd and Cu occur in pure sulfides rather than in solid solution with ferrosulfide;
- the dissolved concentration of Cd is determined by $\text{Cd}(\text{HS})_2$;
- the dissolved concentration of Cu is determined by polysulfides dependent on ionic strength (polysulfides may be unimportant in fresh water); and
- solubilities increase with decreasing pH.

Chromium will generally be present as chromium hydroxide associated with hydrous oxides. In a reducing environment $\text{Cr}(\text{VI})$ will rapidly be converted into $\text{Cr}(\text{III})$ through reactions with organic matter, $\text{Fe}(\text{II})$ and H_2S (Eary and Rai, 1991).

Arsenic is present as $\text{As}(\text{III})$ under reducing conditions. Adsorption onto organic matter and persisting hydrous oxides occurs in the form of arsenite, $\text{As}(\text{OH})_3$ (Masscheleyn et al., 1991; De Haan en Zwerman, 1978). The presence of phosphate may enhance the mobility of arsenite (Davenport and Peryea, 1991).

3.3 Metal (im)mobilization

3.3.1 Oxidic soil and sediment

Metals are largely retained in poorly reactive forms as appears from the extreme treatments necessary to liberate metals from soil samples when present at trace levels. Sorption plays a key role in binding metals to soil. The descending order of adsorption strength is manganese and iron oxides, aluminum hydroxides and silicates and clay (Sager, 1992).

Metal mobility decreases in acid soils in the following order (Brümmer et al., 1986):



The mobilization of metals is usually closely related to biological activity, in particular to microbial degradation of organic matter accompanied by pH-change, complexation and redox processes. Complexation reactions in the soil solution proceed fast (seconds - hours) and are completely reversible. It is justified to regard the soil solution as being in equilibrium internally with respect to metal speciation. Relatively slow, intermittent precipitation/dissolution of macrochemical minerals may eventually lead to substantial occlusion of heavy metals in these minerals. Amorphous hydrous iron oxides and calcite can be active within this respect.

Notwithstanding the biotic incentive, a part of the chemical reactions involved in the (im)mobilization of metals is abiotic. Brümmer et al. (1986) state that information about the reaction kinetics of mobilization is urgently needed. The dissolution of $\text{Fe}(\text{III})$, and probably of $\text{Mn}(\text{IV})$ too, occurs mainly via surface complexation and subsequent reduction. Adsorbed and occluded heavy metals are released into the soil solution in the mineral dissolution process. Organic substances are by far the most important ligands, among which small ligands as oxalic acid and salicylic acid but also large ligands as humic and fulvic acids.

Phenolic groups are most active. Microbial enzymatic processes may also play an important role.

Lowering the pH leads to desorption and consequently to release of metals into the solution. Raising the pH reduces the concentration of free metal as the consequence of adsorption and, possibly, precipitation. However, the net effect on the dissolved concentration may be the opposite in organic matter rich soils, as a pH rise may promote the solution of organic matter and the formation of metal-organic complexes. A striking example is Fe^{3+} . Arsenic behaves typically different. Being present in anionic form, the pH-dependent behaviour of arsenic is the opposite of heavy metals. Mobilization occurs at pH rise.

Adsorption proceeds in several steps, a fast step related to electrostatic sorption (<hour), a slower step related to chemisorption on mineral surfaces (<day) and a very slow step connected with incorporation into the solid phase (>months-years). The desorption rate slows down with increasing adsorption times, notably after a few weeks. However, a decrease of the dissolved metal concentration or the pH will eventually lead to desorption. Hysteresis between adsorption and desorption is commonly observed. The hysteresis is mainly the effect of diffusion into the solid phase (Gerth and Brümmer, 1981), the reverse of which proceeds even slower. The diffusion is probably a combination of diffusion in micropores and chemisorption at the mineral surface.

The formation of solid solution may also play a role. True solid-state diffusion is generally believed to be insignificant at room temperature (Driessens, 1986). An important factor that may add to the slowness of desorption is a high value of the activation energy for desorption compared to the value for adsorption. This is particularly the case for organic chelates.

Precipitation may take place in the form of 'pure' mineral formation or coprecipitation with calcite or hydrous oxides. Precipitation in particular but also dissolution tend to proceed slow under oxic conditions, due to kinetic constraints. Typical time scales are months or years rather than weeks.

3.3.2 Anoxic soil and sediment

The conditions in chemically reduced zones in soil differ from the above in the sense that except for chromium and arsenic:

- precipitation with sulfides occurs; and
- metal sulfide solubility products and complexation with sulfides determine the dissolved metal concentration.

Consequently, decrease of the pH or increase of dissolved sulfide arising from sulfate reduction leads to the dissolution of heavy metals. Elevated dissolved organic matter concentrations may add to this effect, for copper in particular. Chromium and arsenic respond to changes of the pH and possibly to elevated dissolved organic matter.

3.3.3 The redox interface

Little field study related information was found in the literature on the mobilization of metals in intermittently waterlogged soil and sediment systems in relation to a shifting redox interface. However, quite a few laboratory experiments have been reported, that focus on possible mobilization in relation to redox potential and pH. Some do also take into account salinity. A large majority of the publications cited here deal with this kind of research. As appears from them, mobilization effects may be significant, especially when oxidation of sediment causes the pH to drop below 6. Substantial mobilization occurs at pH's below 5. Kinetic effects may also play a role at a time scale of several days when redox processes are fast compared to reprecipitation and readsorption.

Stumm and Sulzberger (1992) mention the concurrent (im)mobilization of heavy metals and arsenic at the dissolution of amorphous hydrous iron oxides driven by surface complex mediated reduction. The process would be relatively fast when oxidation and reduction occur intermittently. Santschi et al. (1990) suggest that seasonal reductive dissolution of adsorbing phases could cause a substantial release of trace elements such as Pb in a pulse like manner and enrichment with respect to the metal near the sediment surface (see further Benoit and Hemond, 1990). Palsma and Loch (1994) have actually measured porewater concentrations of Cd in river foreland soils in the Rhine-Meuse estuary in relation to the varying water table. The measurements show a 10-fold increase of the dissolved concentration during a two month period in the autumn when the water table rises. This is explained from the reduction of FeOOH. When the soil gets reduced, iron and cadmium are bound in sulfides.

Zhuang et al. (1994) oxidized freshwater sediment through reaeration, during which the pH dropped from 7 to 6. The oxidation of FeS proceeds rapidly and is complete after 3 days, whereas the oxidation of pyrite is much slower. The rate of oxidation is also highly indicative for the release rates of metals bound in FeS and FeS₂. The concentration of dissolved Cd increased a factor 2-7, which is dependent on the extent of spiking. A part of the initially dissolved Cd was readsorbed within ten days.

Delaune and Smith (1985) studied the oxidation of freshwater and saline sediment from the Mississippi delta in relation to possible mobilization of heavy metals after upland disposal of sediments. Pyrite was found to be the most important form of reduced sulfur in both the saline sediment (3.6 mgS/kg) and in the freshwater sediment (1.8 mgS/kg). The authors passed air through an eight times diluted suspension of sediment and measured solute concentrations during this process. After 20 to 30 days, the pH decreased from 6.8 to 5.1 in freshwater sediment and from 7 to 3.1 in saline sediment. The pH-decrease caused by the oxidation of sulfide was relatively rapid during 20 days and then became much slower. Iron and manganese were not substantially dissolved during the oxidation of the freshwater sediment, whereas Fe, Mn, Al, Cd, Cr, Pb, Cu, Ni, Se and Sb developed 10 to 50 times elevated concentrations in solution in case of the saline sediment. It is suggested that the drop of the pH below 5 was the main factor for metal mobilization.

Gerringa (1991) points at the elevated dissolved concentrations of Cu, Cd, Ni and Zn, that were found by others in relation to bi- and polysulfide complexes or the reduction of Mn oxides, in which Cu and Ni may be incorporated. These phenomena have not been observed in his own experiments, but indications for substantial formation of Ni-complexes with DOC even under anaerobic conditions were found. He incubated sediment from a tidal flat in the Dutch Wadden Sea under anaerobic conditions and 20% air saturation at constant pH (7.8) and temperature. Oxygen was introduced in the incubator containing a sediment slurry (17 parts of water added) by purging with air. This caused disappearance of DOC from the solution. Whether this represents enhanced degradation or adsorption is not clear. The observed disappearance of Mn from the anaerobic and '20% air' solution is explained from the precipitation of manganese carbonate. Sequential extraction revealed that the speciation of Cd, Cu, Pb and Zn changed notably during the 20% air experiment. Two relatively weakly bound fractions grew at the expense of a stronger bound fraction. The speciation of Ni did not change, but a small highly reactive fraction is present that is liberated quickly at oxidation. The dissolved concentration of Ni gradually decreases again after the initial rise. A similar but slower effect was observed for Cu, whereas the dissolved concentrations of Cd and Pb did not change significantly.

Change of the metal speciation concurring with oxidation was also found by Saeki et al. (1993), who dried freshwater sediment on the air. Sequential extraction showed that the exchangeable fraction of Cd (in particular) and Zn the reducible fraction of Cu, Zn and Pb increased at the expense of the sulfidic/organic fraction. The observed differences between the metals might indicate that Cu, Zn and Pb are occluded in hydrous oxides, whereas Cd has a stronger tendency to adsorb on the mineral surface.

Tack et al. (1996) take the redox potential that develops during upland disposal of sediment as a starting point. Freshwater sediment samples from the Sea canal to Gent (Belgium) were kept flooded, one reducing and the other initially aerated, or were allowed to drain, to dry and to oxidize at a temperature of 18-25 °C over a period of 3 months. Acid extraction followed at pH ranging from 8 to 1. The solubility of Cd increased below pH 5, 4-fold at pH 1 for reducing sediments and 25-fold for oxidizing sediments. The increase already started at pH 6 for Ni and Co, with little difference for the various chemical environments. The solubilities of Cu and Pb started to increase below pH 2,5 in the oxidizing environment. Little effect was to be seen under reducing conditions.

Gambrell et al. (1991) studied the effects of pH, redox potential and salinity. Contaminated sediment slurries (150 mg/l) from a brackish marsh were incubated at pH 5, 6.5 and 8, redox potentials of -150, +100 and +400 mV, and salinities of 2 and 10 parts per thousand. Analysis was performed after two weeks equilibration. Oxidation reduced the pH from 7 to 3. The authors point at the possibility that the observed dissolved concentrations may not be fully representative for field conditions due to continuous stirring of the samples. Decreasing pH, increasing redox potential and increasing salinity lead to increase of the dissolved concentrations of Cd, Cu, Zn and Ni. The redox potential gives the strongest effect. pH and to a lesser extent salinity (not for Ni) add notably to this. Pb was little affected by the redox potential, except perhaps at intermediate redox potentials. Effects were not significant for Cr.

Calmano et al. (1993) discuss the mobilization of heavy metals in sediment under intermittent oxidizing and reducing conditions. They experimented with mud from a Hamburg harbour to demonstrate the decisive role of the redox potential and the pH. The pH dropped from 8 to 4 in an oxygenated mud suspension within 4 days. A further decrease to pH 3 occurred in the next 30 days. Measurement of dissolved concentrations showed that the mobilization of Cd, Zn, Cu and Pb in both the anaerobic sediment and the oxygenated sediment became important at pH 5, during experiments in which the pH was reduced in a stepwise manner. However, the effects were much stronger in the oxidizing environment. The speciation of the metals changed dramatically over an experiment with periodical oxidation and reduction (period 70 days). A sequential extraction procedure showed that a shift has occurred from the organic/sulfidic fraction to the solution and the reducible and exchangeable fractions.

Kerner and Wallmann (1992) performed very elegant experiments with respect to the mobilization of Cd and Zn in sandy samples and mud samples from a tidal flat in the Elbe Estuary under reducing and oxidizing conditions. Anaerobic, aerobic and once again anaerobic water was intermittently percolated through a sediment layer under constant pressure. The residence time in the mud samples varied between 25 and 72 hours, in the sandy samples between 153 and 180 minutes. Although pH changes were rather small (<0.3), very high concentration peaks developed in the solution of the mud samples for Cd after the onset of aerobic water percolation within 70 hours for the mud samples and within 2 hours for the sandy samples. The concentration then decreased at a similar rate till a constant level at continued oxidation, elevated compared to reducing conditions in case of the mud samples. Further decrease occurred during the return to reducing conditions, preceded by a small concentration peak. This peak was much more pronounced and sustained in the case of the sandy samples. Zn responded more gradual in the mud samples. This metal reached peak concentrations at the end of the percolation of oxygen containing water. Decrease of the concentration followed. In contrast with this, maximum dissolved concentrations of Zn developed very rapidly in the sandy sediments, after which concentrations did not undergo much change until the aerobic percolation water was replaced with anaerobic water. The oxidation of sulfides is responsible for the concentration peaks according to the authors. It is explained that the mobilization is retarded by readsorption on oxidized minerals, which might be stronger for Zn than for Cd.

4 Modelmatige verkenning

4.1 Vraagstelling en aanpak

Met behulp van een chemisch modelinstrumentarium wordt getracht inzicht te verkrijgen in de mate van (im)mobilisatie van zware metalen en de verspreiding van zware metalen onder invloed van een wisselende grondwaterstand. Specifieke vragen waarop het chemisch modelinstrumentarium meer inzicht moet geven zijn:

- In welke toestand komen de zware metalen in de bodem voor? Hierbij moet niet alleen aandacht besteed worden aan de (evenwichts)speciatie van het zware metaal, maar ook aan sorptieprocessen en coprecipitatie.
- Welke macrominerale fasen oefenen invloed uit op het gedrag van zware metalen en hoe gevoelig is het model omtrent aannames van de concentratie en stabiliteit van deze mineralen?
- Wat is de rol van langzame reactiekinetiek op de (im)mobilisatie van zware metalen?
- Wat is het redoxverloop in de bodem, hoe sterk wordt dit beïnvloed door de grondwaterstand en wat is de gevoeligheid van de zware metalen voor een verandering in de redoxpotentiaal?
- Verandert de mate van (im)mobilisatie significant indien de tijdsduur waarover grondwaterstand fluctuaties wordt gevarieerd? Dit in samenhang met langzame reactiekinetiek.

Om antwoord te kunnen geven op bovenstaande vragen moet het chemisch modelinstrumentarium aan een aantal eisen voldoen:

- Het model moet de evenwichtsspeciatie van alle verbindingen kunnen berekenen. Het is van belang alleen die species op te nemen welke in werkelijkheid in het systeem ook gevormd worden.
- Immobilisatie door coprecipitatie met een macro-minerale fase moet voor de zware metalen worden beschouwd.
- Ad- en desorptieprocessen aan minerale oppervlakken moeten worden beschouwd.
- De afbraak van organisch materiaal moet gemodelleerd worden om het reducerend vermogen, en daarmee de redoxpotentiaal van het systeem te kunnen berekenen.
- Om de invloed van reactiekinetiek te kunnen beoordelen moeten langzame reactanten aan de systeemdefinitie worden toegevoegd.
- Het model moet minimaal ééndimensionaal zijn om de rol van transport van zware metalen in de verticaal onder invloed van (im)mobiliserende processen te kunnen beschouwen (inspoelings- en uitspoelingslagen).
- In het ééndimensionale systeem moet de mogelijkheid bestaan dat segmenten onderverzadigd raken door een daling van de grondwaterspiegel. Voor drooggevallen segmenten moet een bodematmosfeer gedefinieerd worden.
- De grondwaterstand moet cyclisch gevarieerd kunnen worden op verschillende tijdschalen.

Om aan bovenstaande eisen te kunnen voldoen is het bestaande chemisch model CHARON op een aantal punten uitgebreid. Omdat het in eerste instantie om verkennende berekeningen gaat, zijn er echter op een aantal punten vereenvoudigingen in de modelopzet toegepast. Indien het model op hoofdpunten wordt nagelopen kunnen de volgende vereenvoudigingen worden aangegeven:

- Evenwichtskinetiek: Er zijn geen inhoudelijke vereenvoudigingen toegepast. Wel zijn alleen de voor de uiterwaardebodem relevante species in het model opgenomen.
- Macrominerale fasen: De minerale fasen in het systeem zijn vereenvoudigd tot de macrochemische mineralen welke in de uiterwaardebodem voor komen en relevant zijn voor de redoxpotentiaal, de pH of de interactie met de zware metalen. Speciale uitzondering is dat de vorming van pyriet niet is meegenomen (de vorming van ijzersulfide wel).
- Sorptie: Voor de meeste zware metalen geldt dat slechts één sorberende vaste fase gemodelleerd wordt, namelijk sorptie aan CEC. Uitzonderingen vormen arseen en fosfaat. Voor arseen wordt onderscheid gemaakt tussen sorptie aan organisch materiaal en ijzerhydroxide. Fosfaat sorbeert aan ijzerhydroxide.
- Coprecipitatie: Coprecipitatie van zware metalen met een macro-minerale fase vindt voor de meeste zware metalen uitsluitend plaats met ijzerhydroxide. Uitzondering is arseen. Voor arseen is ook coprecipitatie met ijzersulfide opgenomen.
- Schematisatie: Er wordt ééndimensionaal geschematiseerd. Aanvoer van water geschiedt alleen vanaf bovenkant model (regenwater). Water kan model alleen aan de onderkant of bovenkant (verdamping) verlaten (geen zijwaartse uitstroom).
- Homogeniteit systeem: Ééndimensionale schematisatie houdt in dat alleen verticale inhomogeniteit (veranderende samenstelling bodem met toenemende diepte) gemodelleerd wordt. Inhomogeniteit binnen één modellaag (dus op zelfde diepte) wordt niet in het model beschouwd.
- Reactiekinetiek: Alleen het oplossen van minerale fasen kan beïnvloed worden door langzame reactiekinetiek. Het neerslaan van minerale fasen gebeurt altijd in instantaan evenwicht.

Hoewel deze vereenvoudigingen de kwantificering van processen kunnen beïnvloeden geldt dat voor het verkrijgen van inzicht in welke processen relevant zijn de modelbeperkingen slechts een geringe invloed uitoefenen. De modelvereenvoudiging welke het meeste invloed uitoefent op het inzicht verkrijgen in de optredende processen is de vereenvoudiging dat het neerslaan van minerale fasen altijd in evenwicht geschiedt. Hierdoor kunnen mobiliteitsverschijnselen welke anders op zouden treden gemaskeerd worden.

Het inregelen van een model dat bovenstaande eigenschappen verenigt kost zeer veel tijd. Het vraagt een groot aantal keuzen voor wat betreft het voorkomen van minerale fasen, de stabiliteit van de verschillende species, het beoordelen welke verbindingen wel en niet gevormd kunnen worden, de verdeling evenwichtsfractie versus niet evenwichtsfractie, de snelheid waarmee de niet-evenwichtsfractie kan reageren, kwantificering van het systeem, mate van detaillering voor de verticale schematisatie, mate en tijdschaal waarop de grondwaterstand fluctueert en de bodematmosfeer in de onverzadigde zone.

De volgorde waarin de modelstudie wordt uitgevoerd kan als volgt omschreven worden:

- Stap 1: Systeem definitie
- Stap 2: Kwantificering van de procesparameters en inregelen model
- Stap 3: Gevoeligheidsanalyse voor onzekere modelaannames
- Stap 4: Scenario analyses voor evaluatie optredende processen

De nadruk ligt in deze modelstudie op het beoordelen van mogelijke effecten op de (im)mobilisatie van zware metalen onder invloed van grondwaterspiegelveranderingen en de tijdschaal waarop deze veranderingen plaatsvinden. Dit houdt in dat het inregelen van het model en de gevoeligheidsanalyse zich met name richten op het definiëren en beoordelen van het model, zodanig dat optredende (im)mobilisatie processen goed worden gemodelleerd. De nadruk ligt niet op het in overeenstemming brengen van modelgegevens met velddata. Hierdoor kunnen in het model berekende verdelingscoëfficiënten en organisch materiaal concentraties afwijken van in het veld gemeten waarden.

4.2 Introductie toegepaste chemisch modelinstrumentarium

Voor het modelleren van chemisch stofgedrag zijn verschillende numerieke modellen beschikbaar. Voor deze studie is voor het model CHARON gekozen. De motivatie om CHARON te gebruiken (en bijvoorbeeld geen ander veelgebruikt chemisch model zoals MINTEQ) is gelegen in het feit dat CHARON een bij het WL ontwikkeld model is, waarmee zeer veel ervaring is opgedaan. Bovendien beschikt CHARON over een uitgebreide en actuele database met evenwichtsconstanten voor een zeer groot aantal verbindingen en reacties. Ook wat betreft benodigde rekentijd behoort CHARON door geoptimaliseerde algoritmen tot de snelste modellen. Een ander voordeel van CHARON is dat er al een koppeling met watertransport was aangebracht, zodat relatief eenvoudig van een nul-dimensionaal systeem naar een ééndimensionaal systeem kon worden overgegaan. Het belangrijkste pluspunt van CHARON is echter dat het geen "eindprogramma" is, maar een framework waarbinnen talloze veranderingen kunnen worden aangebracht. Op deze manier was het mogelijk om voor deze studie een specifieke versie van CHARON te ontwikkelen, welke in staat was alle voor deze studie relevante processen door te rekenen.

De basis van CHARON (Chemistry Applied to the Research Of Natural systems) bestaat uit een chemisch evenwichtsmodel, gebaseerd op het minimaliseren van de Gibbs energie in een systeem. Aan de hand van een database waarin voor elke verbinding de reactie staat uitgeschreven met de bijbehorende evenwichtsconstante of ΔG en de enthalpie, wordt berekend welke verbindingen in het systeem stabiel zijn en in welke concentratieverhouding deze voorkomen. CHARON berekend niet alleen de speciatie in de opgeloste (water)fase, maar ook de vorming of het oplossen van vaste fasen en het optreden van co-precipitatie en sorptie aan de vaste fasen. Daarnaast kunnen ook een groot aantal niet-evenwichtsprocessen (afbraak organisch materiaal, oplossen mineralen, uitwisseling met de atmosfeer) in de systeemdefinitie worden opgenomen. Door middel van een koppeling met een waterbeweging (aangemaakt met bv. MODFLOW, SFYNXZ of een ander hydrologisch model) kan ook transport van verbindingen worden beschouwd.

Voor een nadere uitleg van de opzet en mogelijkheden van CHARON is een beknopte beschrijving opgenomen in **bijlage A**. Voor een uitgebreidere beschrijving wordt verwezen naar de handleiding van CHARON (WL, 1991).

4.3 De chemische systeemdefinitie

Het model is gefaseerd opgezet. Doel van deze gefaseerde opbouw is om de overzichtelijkheid te vergroten en te voorkomen dat in de complexiteit van het uiteindelijke model het opsporen van afwijkingen of het maken van systeemkeuzen bemoeilijkt wordt.

4.3.1 Opzet model

1. Macrochemische modeldefinitie onder anaerobe omstandigheden:
Begonnen wordt met het definiëren van een chemisch evenwichtssysteem onder anaerobe condities, welke ruwweg voldoet aan de samenstelling van de anoxische zone van de voor de studie relevante bodemsoort. Hierbij wordt in eerste instantie uitgegaan van de macrochemische samenstelling van de reactieve fractie. In een volgend stadium wordt ook de macro-chemische samenstelling onder aerobe condities (toplaag bodem) berekend. Hiervoor is het van belang om voor de macro-chemische systeemdefinitie ook de alleen aerob voorkomende mineralen en opgeloste verbindingen in de modeldefinitie op te nemen. De macro-chemische mineralen welke in het systeem van belang zijn, zijn calciet, ijzerhydroxide, ijzersulfide, ijzercarbonaat en vivianiet. Zware metalen zijn nog niet in het systeem aanwezig. De inerte kleifractie en zandfractie is op dit moment niet van belang en wordt pas beschouwd op het moment dat ook ad- en desorptieprocessen in de modelopzet worden meegenomen.
2. Macrochemische modeldefinitie onder aerobe omstandigheden:
Het in paragraaf 4.3.1 gedefinieerde systeem is zuurstofloos (anaeroob). Door het systeem te titreren met zuurstof, net zo lang totdat er opgelost zuurstof aanwezig is, kan het oxidatiepad (en in omgekeerde richting het reductiepad) van de relevante bodemmineralen bestudeerd worden.
3. Toevoegen van zware metalen aan de systeemdefinitie:
Na de macrochemische systeemdefinitie worden de zware metalen aan het model toegevoegd. Na de berekening van de speciatie in het systeem, waarbij tevens het oxidatiepad zoals in paragraaf 4.3.2 besproken is, wordt doorlopen, kan per zwaar metaal beoordeeld worden welke species relevant zijn en welke vaste fasen gevormd kunnen worden. Behalve op de speciatie bij een wisselende redoxpotentiaal moet ook op pH- effecten gelet worden. Niet relevante species worden uit de systeemdefinitie verwijderd. Speciale aandacht gaat uit naar de rol van DOC in het aerobe systeem.
4. Coprecipitatie zware metalen met macromineraal fasen:
De volgende stap is het uitbreiden van de systeemdefinitie met de mogelijkheid van coprecipitatie van zware metalen met macromineraal fasen zoals ijzerhydroxide. Coprecipitatie kan zorgen voor een verhoogde stabiliteit van een minerale fase, zodat deze vervroegd neerslaat.
5. Binding aan CEC:
Zware metalen adsorberen aan diverse componenten van de bodem. Met name ijzerhydroxide, klei en organisch materiaal hebben een groot bindend vermogen. In het model wordt deze sorptie ondergebracht in één sorptieparameter, de CEC, welke constant wordt gekozen voor het gehele systeem. Voor arseen wordt wel specifieke sorptie aan organisch materiaal en ijzerhydroxide beschouwd.

6. Reactiekinetiek:

Als één na laatste stap worden extra fasen gedefinieerd welke niet in evenwicht zijn met het systeem. Dit om ook de rol van reactiekinetiek te kunnen beschouwen. Voor de meeste in het systeem optredende reacties (speciatie in poriewater, binding aan CEC, neerslaan van vaste fasen) blijft evenwichtskinetiek het uitgangspunt. Reactiekinetiek wordt beschouwd voor het oplossen minerale fasen en de afbraaksnelheid van organisch materiaal.

7. Eéndimensionaal systeem:

Tot slot wordt een ééndimensionaal model ontworpen waarin de grondwaterspiegel fluctueert met de tijd. In de drooggevallen segmenten wordt een bodematmosfeer gedefinieerd welke uitwisselt met de achtergebleven waterfase (restvocht). Hierdoor kan zuurstof het bodemprofiel binnendringen. Ook is het mogelijk om door middel van het op laten lopen van de $\text{CO}_2(\text{g})$ concentratie met de diepte in de onverzadigde zone het effect van afbraak van organisch materiaal op de pH van het systeem te evalueren. Belangrijke punten zijn de te gebruiken ééndimensionale schematisatie (mate van laagverfijning), de grondwaterstandfluctuatie en de snelheid waarmee deze fluctuatie optreedt, het restvocht percentage in de onverzadigde zone en de verdamping aan het maaiveld. Dit laatste zal in de zomermaanden optreden.

De uiteindelijke modelinvoer zoals toegepast voor de berekeningen staat weergegeven in **bijlage B**.

4.3.2 Macrochemische modeldefinitie gereduceerd milieu

Voor de initiële macrochemische samenstelling wordt uitgegaan van Rijnslib. Dit omdat specifieke meetgegevens voor de bodem ontbreken en het bodemmateriaal in de uiterwaarden voor een belangrijk deel afkomstig is door sedimentatie van Rijnslib. De concentratie van de macrochemische elementen zoals Fe, Ca en P wordt daarom ook zoveel mogelijk afgestemd op Rijnslib. De concentratie organisch materiaal en de afbraaksnelheid van organisch materiaal (pas in een later stadium van de modeldefinitie van belang) zijn echter niet direct gecorreleerd aan de overeenkomstige eigenschappen van Rijnslib. Dit omdat de ouderdom van het organisch materiaal in de bodem hoger is dan in Rijnslib.

Als eerste stap voor de modelopzet wordt een systeem gedefinieerd met calciumcarbonaat en ijzer. Er heeft een korte studie plaatsgevonden naar de rol van mangaan in het systeem, maar geconcludeerd kon worden dat mangaan slechts een geringe invloed had op het gedrag van de zware metalen. Bovendien veroorzaakte de aanwezigheid van mangaan geen significant ander chemisch gedrag van het systeem (redox en pH). Mangaan wordt daarom ook verder uit de systeemdefinitie weggelaten.

Er moeten aannames gedaan worden omtrent de vaste fasen welke wel en welke niet gevormd kunnen worden in het systeem. Niet elke thermodynamisch stabiele fase zal daadwerkelijk gevormd worden. Voor een systeem met snel wisselende omstandigheden kunnen metastabiele fasen domineren. Voor het model worden daarom de volgende vaste fasen gedefinieerd (anaeroob systeem):

- Amorf calciëet ($\text{CaCO}_3(\text{a})$): Calciëet zal gevormd worden en oplossen als gevolg van pH veranderingen. Wegens de snelle overgangen in het systeem is de keuze voor amorf calciëet te prefereren boven kristallijn calciëet.

- Amorf ijzersulfide (FeS(a)): In principe is pyriet ($\text{FeS}_2(\text{s})$) thermodynamisch gezien stabiel dan amorf ijzersulfide. Ijzersulfide zal echter als metastabiele tussenfase eerder gevormd worden. De omzetting van ijzersulfide naar pyriet wordt niet in het model beschouwd. Dit heeft te maken met praktische bezwaren in de modelopzet. Deze bezwaren hebben ten dele te maken met de complexe chemie (pyriet wordt pas gevormd bij een overmaat aan sulfide) en het feit dat het model gebaseerd is op thermodynamisch evenwicht. Er kunnen dus in het model geen twee vaste ijzersulfide fasen voorkomen indien één van deze fasen een hogere stabiliteit heeft.
- Het niet beschouwen van pyriet lijkt voornamelijk geen grote invloed op de optredende processen in het model uit te oefenen (tweede orde proces). Dit omdat de omzetting van ijzersulfide naar pyriet slechts een gering pH effect met zich meebrengt. Ook zou in een systeem waar pyriet gevormd wordt de zware metaalsulfiden nog steeds als eerste neerslaan, zodat de verhoogde sulfide precipitatie bij het neerslaan van pyriet geen invloed heeft op de neerslag van de zware metalen. Het belangrijkste effect is dat bij oxidatie van een bodem waarin ijzersulfide vervangen is door een gelijke hoeveelheid pyriet het langer duurt voordat de bodem geoxideerd is (immers, er moeten twee sulfiden worden geoxideerd tegenover één sulfide). Deze situatie lijkt alleen voor te komen in bodems waar sulfide in overmaat aanwezig is ten opzichte van ijzer. Omdat voor de oxidatiesnelheid in het systeem nog meer onzekerheden heersen (afbraaksnelheid organisch materiaal, reëratie bodematmosfeer, enz.) is het niet modelleren van pyriet voornamelijk acceptabel.
- Vivianiet ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$): Thermodynamisch stabiele fase
- Ijzercarbonaat ($\text{FeCO}_3(\text{s})$): Slaat neer bij gebrek aan sulfiden

Een belangrijk punt is het feit dat niet al het ijzer in een amorphe vaste fase aanwezig is. Een gedeelte van het ijzer zal ook ingebouwd zitten in kleimineralen of stabielere verbindingen gevormd hebben, welke op de tijdschaal waarover de redoxcyclus plaatsvindt als inert beschouwd kunnen worden. Gebaseerd op oxalaat extracties voor Biesbosch bodems is een schatting van de reactieve ijzerfractie 1/3 van de totaal gemeten ijzerconcentratie (Berg, van de, G., Universiteit Utrecht, persoonlijke communicatie).

4.3.3 Macrochemische modeldefinitie geoxideerd milieu

De aerobe species welke gevormd kunnen worden bij oxidatie zijn:

- Amorf ijzerhydroxide (Fe(OOH)(a)): Thermodynamisch is ijzeroxide stabiel. Ook nu geldt dat in een systeem met snel wisselende redoxpotentiaal ijzerhydroxide eerder gevormd zal worden en dat de omzetting naar ijzeroxide pas op (te) lange tijdschaal plaatsvindt.
- Ijzerfosfaat ($\text{Fe(PO}_4\text{)(s)}$): Driewaardig ijzer.
- (Let op, sorptie van fosfaat aan ijzerhydroxide is een belangrijker proces dan de vorming van het mineraal ijzerfosfaat. Fosfaat wordt zeer sterk gesorbeerd aan de positieve ladingsplaatsen van ijzerhydroxide, terwijl de stabiliteit van het minerale ijzerfosfaat laag is.)

Voor een nadere beschouwing onder welke condities welke vaste fase gevormd wordt, wordt verwezen naar de literatuurstudie in hoofdstuk 3.

4.3.4 Toevoegen van zware metalen aan systeemdefinitie

Zware metalen is de verzamelnaam voor een groep elementen welke strikt genomen niet zwaarder hoeven te zijn dan ijzer of zelfs niet in alle gevallen tot de metalen gerekend mogen worden, maar welke vaak in onderlinge samenhang beschouwd worden. De in deze studie bestudeerde elementen kunnen echter qua karakter nader onderverdeeld worden:

- Subgroep 1; Cd, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn
Al deze metalen zijn anaeroob minder mobiel wegens neerslag als metaalsulfide. Aeroob is er echter nog wel een belangrijk verschil in mobiliteit. Voor een aantal metalen geldt dat deze sterk binden aan (opgelost) organisch materiaal. Voor deze metalen is de rol van DOC als co-solvent van belang. Complexatie en daardoor mobilisatie met DOC is recent onderzocht door G. Reinds en J. Bril (Reinds, 1995, aangevuld met persoonlijke communicatie J. Bril, AB-DLO) voor de volgende metalen: Cd, Cu, Pb. Voor deze metalen wordt de verdelingscoëfficiënt aangepast.
- Subgroep 2; Cr
Omdat de omzetting van driewaardig (gereduceerd) chroom naar zeswaardig (geoxideerd) chroom zeer traag verloopt en verwaarloosd mag worden is chroom niet nauwelijks gevoelig voor redoxovergangen (wel voor een pH effect en een verandering van de beschikbare sorptieplaatsen bij de overgang anaeroob/aeroob).
- Subgroep 3; As
Arseen is als enige minder mobiel onder aerobe omstandigheden. Met name de binding van arsenaat (aeroob stabiele vorm van arseen) aan organisch materiaal is zeer sterk. Daarnaast treed tevens sorptie op aan ijzerhydroxide. De sterke binding aan organisch materiaal houdt ook in dat DOC (Dissolved Organic Carbon) een belangrijke complexvormer in oplossing is.

Er wordt binnen deze drie subgroepen gekozen om cadmium, koper, chroom en arseen in het model op te nemen. Cadmium en koper worden gekozen wegens de betere evaluatie van de aerobe complexatie met DOC (Reinds, 1995). Ook de complexatie van lood met DOC is door Reinds onderzocht. Wegens een fout in de modelinvoer was de loodspeciatie echter niet volledig in het model opgenomen. Omdat aanpassing niet meer mogelijk was zijn de resultaten voor lood bij de evaluatie van de modelresultaten niet gebruikt. Chroom en arseen zijn de enige vertegenwoordigers van de subgroepen 2 en 3 en worden daarom ook beide in het model opgenomen.

Zuiver minerale fasen welke wegens het opnemen van zware metalen aan de systeemdefinitie zijn toegevoegd zijn CdS(s), CuS(s) en Cr(OH)₃(s). Niet opgenomen is Cu₂S(s) wegens onvoldoende systeemkennis. Aeroob geldt voor de meeste zware metalen dat er geen stabiele vaste fase is. In stap 4 wordt echter coprecipitatie in de modelvergelijking opgenomen en in stap 5 sorptie aan CEC.

Zware metalen in oplossing komen vaak gecomplexeerd voor. Belangrijke anorganische complexeerders zijn (OH)⁻, (CO₃)²⁻, (H)S⁽⁻⁾ en Cl⁻. Complexatiereacties in de waterfase kunnen als instantaan worden gekenmerkt en verlopen dan ook volgens thermodynamisch evenwicht. Alle opgeloste species welke meer dan 0,1% van de totale hoeveelheid opgelost zwaar metaal uitmaken worden meegenomen in de systeemdefinitie. Dit geldt zowel voor het anaerobe systeem als voor het aerobe systeem.

Ook organische verbindingen welke vrijkomen bij de afbraak van organisch materiaal kunnen complexeren met de zware metalen. Complexvorming tussen (zware) metalen en organisch materiaal is opgenomen als metaal-HUM complex (HUM staat voor Humic Matter en is gerelateerd aan het DOC gehalte van het poriewater). Bindingsconstanten voor zware metalen met HUM zijn voor zover mogelijk aangepast aan de meest recente inzichten. Uit recent en nog lopend onderzoek komt naar voren dat de binding van zware metalen aan HUM in veel gevallen onderschat is. HUM blijkt in veel gevallen een veel sterker mobiliserend effect te hebben dan tot nu toe was aangenomen. Voor de binding van HUM met cadmium en koper is daarom gebruik gemaakt van recente resultaten van G. Reinds en J. Bril (Reinds, 1995). *Wegens de belangrijke rol van HUM bij de mobilisatie van zware metalen ligt de nadruk in deze studie dan ook op deze metalen.* (Voor arseen en chroom geldt dat er andere processen een belangrijke rol spelen.)

Een belangrijke kanttekening bij de complexatie van zware metalen door HUM is dat voor HUM complexatie tot nu toe altijd aangenomen is dat dit met name van belang is voor een aerob systeem. Hoewel de recent verhoogde sorptieconstanten voor HUM natuurlijk ook toegepast zijn voor het anaerobe systeem, is de binding van zware metalen aan sulfiden dusdanig overheersend, dat dit nauwelijks effect heeft op de opgeloste concentratie. Zeer recent zijn er aanwijzingen dat onder anaerobe omstandigheden sorptie aan DOC voor metalen toch een belangrijke rol kan spelen (discussie binnen de begeleidingsgroep, 18 november 1996).

Dit zou echter in moeten houden dat op de overgang aerob/anaerob het HUM andere sorberende eigenschappen krijgt. De omvorming van HUM bij de overgang van aerob naar anaerob is echter zeer speculatief. Er zijn op dit moment onvoldoende resultaten om een dergelijke ingrijpende conceptuele verandering in de beschouwing van HUM in het model op te nemen. *De mogelijkheid dat de binding van zware metalen aan HUM onder anaerobe omstandigheden sterk afwijkt van de aerobe binding is een zeer belangrijk aandachtspunt voor onderzoek in fase 2.*

4.3.5 Coprecipitatie zware metalen met macrominerale fasen

Voor het neer laten slaan van zware metalen onder invloed van de vorming van macro minerale fasen (coprecipitatie) zijn twee visies te onderscheiden.

1. Opsluiting zwaar metaal in macro-minerale fase met vaste stoichiometrie
2. Opsluiting zwaar metaal in macro-minerale fase met variabele stoichiometrie

In het eerste geval is de neerslag van zware metalen onafhankelijk van de actuele concentratie van het zware metaal en is de hoeveelheid zwaar metaal welke verwijderd wordt uit het systeem uitsluitend afhankelijk van de hoeveelheid minerale fase welke gevormd wordt. In het tweede geval is het neerslaan van zware mineralen tevens afhankelijk van de actuele zware metaalconcentratie in het systeem.

Het is niet erg aannemelijk te veronderstellen dat de actuele zware metaalconcentratie geen invloed uitoefent op de stoichiometrie van de neerslaande minerale. Er wordt dan ook gekozen om concentratie afhankelijke neerslag van zware metalen (optie 2) in het model op te nemen.

Coprecipitatie is met name van belang als de zuivere minerale fase een te lage stabiliteit heeft om gevormd te worden. Zo zullen de meeste metaalsulfiden ook gevormd worden zonder dat er coprecipitatie verondersteld wordt. Coprecipitatie van zware metalen met ijzersulfide zorgt dan ook niet voor een significante verschuiving en wordt dan ook voor de meeste metalen niet in de systeemdefinitie opgenomen. Een uitzonderling vormt arseen. Vast arseensulfide is anaeroob niet stabiel genoeg. Voor arseen wordt dan ook wel coprecipitatie met ijzersulfide verondersteld. Onder aerobe omstandigheden geldt dat voor de meeste zware metalen er geen stabiele vaste zuivere minerale fase gevormd wordt. Aeroob wordt dan ook voor de meeste zware metalen coprecipitatie met ijzerhydroxide verondersteld. In het model is coprecipitatie thans opgenomen voor cadmium en koper met ijzerhydroxide en voor arseen met ijzersulfide.

4.3.6 Reversibele sorptie, of kationbinding (CEC):

Behalve door middel van coprecipitatie kunnen de zware metalen nog op een andere manier gebonden aan een macro-minerale fase voorkomen, namelijk door middel van sorptie. Sorptie van zware metalen aan de vaste fase is een uitgebreid studiegebied, waarin een hoge mate van detaillering mogelijk is. Wegens het verkennende karakter van deze studie is het sorptiegedrag van zware metalen versimpeld tot de sorptie aan één parameter, de CEC (Cation Exchange Capacity). De uitzondering wordt gevormd door arseen, waarvoor apart gekeken is naar de sorptie aan organisch materiaal en ijzerhydroxide.

De CEC is de totale uitwisselingscapaciteit van de bodem en is opgebouwd uit verschillende componenten. Een schatting van de CEC, gebaseerd op het organisch stofgehalte en het lutumgehalte van een bodem staat uitgewerkt in paragraaf 4.4. Belangrijke componenten zijn:

- *Ijzerhydroxide*: Sorptie aan ijzerhydroxide gebeurt aan de ladingsplekken. Sorptie is dus ion-specifiek en het belang van ijzerhydroxide als sorbent is dus sterk afhankelijk van de lading van ion en de pH in het systeem.
- *Organisch materiaal*: Organisch materiaal kent een sterk adsorberend vermogen. Dit geldt niet alleen voor de in oplossing aanwezige organisch materiaal (in het model meegenomen door middel van het beschouwen van complexatie aan HUM), maar ook voor het in de vaste fase aanwezige organisch materiaal. De binding van zware metalen is voor een belangrijk deel selectief.
- *Klei*: Sorptie aan klei is voornamelijk door middel van niet specifieke ion-binding. pH afhankelijkheid van sorptie aan klei voor zware metalen wordt met name veroorzaakt door de veranderende speciatie van de in oplossing verkerende zware metalen. Het kation bindend vermogen van een kleifractie wordt uitgedrukt door middel van de CEC.

Let op, wegens het feit dat de CEC een samengestelde parameter is wordt geen uitspraak gedaan over het reële belang van de bijdrage van de verschillende fracties. Voor zware metalen is juist de ijzerhydroxide component van groot belang voor sorptie wegens het groot aantal beschikbare ladingsplaatsen aan het ijzerhydroxide oppervlak. In paragraaf 4.4.1 wordt een empirisch bepaalde formule gebruikt om de CEC van de bodem te schatten. In deze formule wordt echter niet specifiek rekening gehouden met de ijzerhydroxide concentratie in een bodem. Verschillen in CEC door wisselende ijzerhydroxideconcentraties in het bodemprofiel worden dus verwaarloosd. Dit levert voor de gereduceerde zone in ieder geval een overschatting van de CEC, omdat ijzerhydroxide daar afwezig of in zeer lage concentraties aanwezig is. Voor de modelresultaten is dit nauwelijks van belang, omdat onder gereduceerde omstandigheden de vaste sulfiden toch stabiel zijn zodat sorptie een ondergeschikte rol speelt.

Voor de modelmatige benadering wordt uitgegaan van één sorptieparameter, de reversibele sorptie aan CEC. De mate van sorptie aan CEC is, evenals de CEC zelf, een samengestelde parameter van de sorptie van de zware metalen aan klei, organisch materiaal en ijzerhydroxide.

Voor arseen wordt niet uitgegaan van de samengestelde CEC, maar van specifieke sorptie aan ijzerhydroxide en organisch materiaal. Dit omdat sorptie voor arseen de belangrijkste immobiliserende factor is, zodat een specifiekere beschouwing hier op zijn plaats is. Met name het feit dat ijzerhydroxide anaeroob oplost en wordt omgezet in ijzersulfide of ijzercarbonaat heeft een sterk mobiliserend effect voor arseen en zou bij het beschouwen van sorptie aan CEC verwaarloost worden.

In deze modelstudie zijn er drie processen waardoor zware metalen uit oplossing gaan:

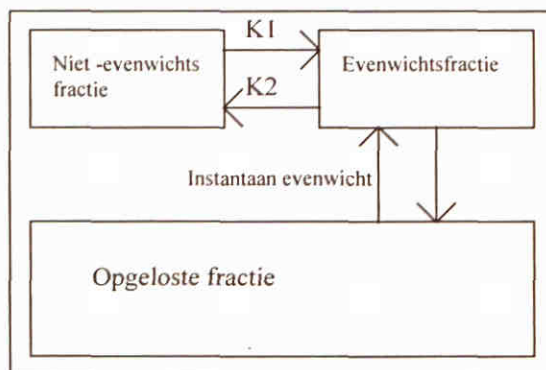
1. Neerslag als minerale fase; met name anaeroob van belang.
 2. Coprecipitatie
- Binding aan CEC (of voor arseen)meer specifiek aan ijzerhydroxide en OM)

Voor het oplossen van de minerale fase en coprecipitatie wordt in de volgende modelstap langzame reactiekinetiek verondersteld. De binding aan CEC daarentegen wordt verondersteld in kinetisch evenwicht te verkeren. Met de binding aan CEC wordt dan ook de snelle, reversibele sorptie in het systeem gemodelleert.

4.3.7 Reactiekinetiek

Reactiekinetiek wordt in eerste instantie van belang geacht voor de omzetting van minerale fasen en voor coprecipitatie. Reacties welke zich in de waterfase afspelen worden instantaan verondersteld.

Voor het beschrijven van de reactiekinetiek van langzame mineraalreacties is gebruik gemaakt van het volgende model:



k_1 = fractie welke per tijdseenheid van niet-evenwicht naar evenwicht wordt overgebracht

k_2 = fractie welke per tijdseenheid van evenwicht naar niet-evenwicht wordt overgebracht

De opzet van het model is dat er onderscheid gemaakt wordt tussen twee vaste fracties en een opgeloste fractie:

- Evenwichtsfractie (vast): De evenwichtsfractie verkeert in thermodynamisch evenwicht met de opgeloste fractie.
- Niet-evenwichtsfractie (vast): De niet-evenwichtsfractie wisselt alleen uit met de vaste evenwichtsfractie, niet met de waterfase. Pas in de evenwichtsfractie is een minerale fase beschikbaar voor chemische omzettingsreacties.
- Opgeloste fractie: De opgeloste fractie verkeert altijd in thermodynamisch evenwicht. Het oplossen of neerslaan van vaste fasen gebeurt in evenwicht met de vaste evenwichtsfractie.

Behalve de mineralen wordt ook organisch materiaal tijdsafhankelijk afgebroken. Hiervoor wordt een eenvoudige eerste orde afbraakcoëfficiënt gebruikt:

$$d(SR_i)/dt = k_i \cdot SR_i \quad (\text{eerste orde})$$

SR_i = concentratie OM op tijdstip i

k_i = reactie constante

De afbraaksnelheid van organisch materiaal is constant. Er is geen onderscheid aangebracht tussen de aerobe en anaerobe afbraak van organisch materiaal. De hiervan is gelegen in het feit dat de snelheid waarmee organisch materiaal afbreekt met name van belang is voor de snelheid waarmee reductie in de anaerobe zone plaatsvindt. Afbraak van organisch materiaal in de aerobe zone is op dit moment van ondergeschikt belang. Dit omdat er op dit moment nog geen relatie in het model is opgenomen tussen de afbraak van organisch materiaal en de HUM concentratie. Afbraak van organisch materiaal in de aerobe zone heeft alleen invloed op de zuurstofconcentratie in oplossing. Omdat het zuurstofprofiel in de bodem en de reaeratie tussen de bodematmosfeer en het poriewater voor de zuurstofconcentratie in oplossing zeer belangrijke factoren zijn, welke veel onzekerheden kennen, is een verfijning van de afbraakcoëfficiënt van organisch materiaal door onderscheid te maken tussen aerobe en anaerobe afbraak voorlopig weinig zinvol.

4.3.8 Eendimensionaal systeem

Eendimensionale schematisatie is nodig om inzicht in transportverschijnselen te verkrijgen. In principe kan ook in een nuldimensionaal model het effect van afwisselend droogvallen en vollopen van het model onder invloed van de wisselende grondwaterstand bestudeerd worden. Echter voor het verkrijgen van inzicht in de gevolgen van een verhoogde mobiliteit op de ruimtelijke verspreiding van de componenten (het ontstaan van inspoelings- of uitspoelingslagen) is een ééndimensionale schematisatie noodzakelijk.

Het eendimensionale systeem is zodanig opgezet dat er alleen water wordt toegevoerd in het bovenste segment (regenwater). De waterafvoer aan de onderkant van het systeem is constant gekozen. Zijwaartse uitstroom vindt niet plaats. Indien de watertoevoer aan de bovenkant de waterafvoer aan de onderkant overtreft, stijgt het waterniveau. De onverzadigde bodemsegmenten lopen vol. Indien de waterafvoer de wateraanvoer overtreft, zakt de waterspiegel. Voor de zomerperiode kan er ook water onttrokken worden in het bovenste segment (evaporatie). Hierdoor kan omgekeerd transport plaatsvinden en kunnen stoffen accumuleren in de toplaag.

Indien een segment drooggevallen is wordt er een bodematmosfeer toegevoegd. Deze bodematmosfeer wisselt uit met het restvocht. De $\text{CO}_2(\text{g})$ concentratie kan toenemen met de diepte en de $\text{O}_2(\text{g})$ concentratie kan afnemen door de afbraak van organisch materiaal. Dit heeft behalve op de zuurstofuitwisseling tussen het restvocht en de bodematmosfeer ook invloed op de pH. Een goede schatting van de pH als functie van de $\text{CO}_2(\text{g})$ concentratie in een calciet houdend systeem wordt weergegeven in de volgende vergelijking:

$$\text{pH} = 5,9 - 0,66 * {}^{10}\log(\text{CO}_2(\text{g}))$$

Een verhoogde $\text{CO}_2(\text{g})$ concentratie zorgt dus voor een lagere pH.

Let op, de pH in deze vergelijking is geen invoerparameter, maar een afgeleide van de $\text{CO}_2(\text{g})$ concentratie. Door de pH als *uitvoer* parameter te bekijken kan een indruk verkregen worden van de $\text{CO}_2(\text{g})$ concentratieopbouw. Andersom kan ook de $\text{CO}_2(\text{g})$ concentratie in de bodematmosfeer verhoogd of verlaagd worden om de pH te sturen (bijvoorbeeld indien velddata voor de pH beschikbaar zijn).

4.4 Kwantificering bodemsamenstelling en reactiesnelheden

4.4.1 Chemische samenstelling

Voor de initiële macro-chemische samenstelling wordt uitgegaan van Rijnslib. Er wordt van een gemiddelde samenstelling uitgegaan (Weijden, 1987):

Ca	= 4,6 gewicht %
Fe	= 5,1 gewicht %

Andere macrochemische elementen zoals Na, K, Si en Al zijn niet van belang voor de huidige systeemdefinitie. Deze elementen bevinden zich met name in kleimineralen en kwartszand, welke voor de tijdschaal van de modelbenadering als inert kunnen worden beschouwd. Mangaan is wel in de systeembeschouwing meegenomen, maar bleek een ondergeschikte rol te spelen. Mangaan is daarom ook weer uit de systeemdefinitie verwijderd.

Wat nog ontbreekt in de systeemdefinitie is anorganisch fosfor. Hiervoor wordt de eerder in het chemisch model HADES (WL, 1991b) toegepaste waarde van 0,15 gewicht % anorganisch fosfor overgenomen. Deze waarde betrof het anorganisch P gehalte in een gemiddelde Nederlandse waterbodem.

Andere systeemaannames betreffen de dichtheid van de bodem en de porositeit. Ook hiervoor worden in eerste instantie gemiddelde waarden aangenomen:

P	= 0,15 gewicht %
ϕ	= $0,70 (\text{m}^3_{\text{water}})/(\text{m}^3_{\text{systeem}})$
dichtheid (ρ)	= 2650 kg/m^3

Een belangrijke correctie welke voor het ijzergehalte nog moet worden toegepast is de schatting dat slechts 1/3 van de ijzerfractie reactief is (Berg, van de, Universiteit Utrecht, persoonlijke communicatie).

Met behulp van het molecuulgewicht kan de molaire concentratie voor de macro-chemie worden vastgesteld:

$$\begin{aligned} \text{Ca} &= 4,6 \text{ gew. \%} \\ &= 121,9 \text{ kg/m}^3 \\ &= 3000 \text{ mol/m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fe} &= 5,1 \text{ gew. \%} \\ &= 1,7 \text{ gew \% actieve fractie} \\ &= 45,1 \text{ kg/m}^3 \\ &= 800 \text{ mol/m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{P} &= 0,15 \text{ gew. \%} \\ &= 4,0 \text{ kg/m}^3 \\ &= 120 \text{ mol/m}^3 \end{aligned}$$

De mineralen waarin bovengenoemde elementen voorkomen is afhankelijk van het feit of de bodem geoxideerd of gereduceerd is. Voor het opleggen van een initieel bodemprofiel wordt dan ook een nadere onderverdeling in de verschillende bodemzones gemaakt. De verdeling van de elementen over de verschillende minerale fasen is afhankelijk van de geschatte redoxcondities in de betreffende zone. De onderscheiden zones zijn:

1. De bodemzone welke altijd onverzadigd is,
2. De bodemzone welke gedurende het grootste deel van het jaar onverzadigd is,
3. De bodemzone welke gedurende het grootste deel van het jaar verzadigd is,
4. De bodemzone welke altijd verzadigd is.

Uitgaande van deze vier bodemzones zijn de volgende initiële condities met betrekking tot de de ijzerchemie gedefinieerd:

Mineraal	Structuurformule	Zone 1 (mol/m ³)	Zone 2 (mol/m ³)	Zone 3 (mol/m ³)	Zone 4 (mol/m ³)
Vivianiet	Fe ₃ (PO ₄) ₂ (s)	10	10	20	40
Ijzersulfide	FeS(s)	10	20	20	160
Ijzerhydroxide	FeOOH(a)	200	190	180	20

Voor P geldt dat initieel de P concentratie in de bodem op elke diepte gelijk is. Het P dat niet in vivianiet aanwezig is wordt gesorbeerd aan ijzerhydroxide verondersteld. Bij oxidatie verdwijnen vivianiet en ijzersulfide en wordt amorf ijzerhydroxide gevormd. De fractie P welke gesorbeerd is aan ijzerhydroxide neemt dan toe.

Met het definiëren van S en P in de vaste fase en natuurlijk de aanwezigheid van H⁺ en OH⁻ in water zijn al een aantal belangrijke metaalcomplexvormers aan de systeemdefinitie toegevoegd. Voor de complexvormers Cl⁻ en HUM zijn echter nog geen initiële concentratie aannames gegaan. Voor Cl⁻ wordt de gemiddelde chloride concentratie voor Nederlands oppervlaktewater gebruikt. Dit omdat chloride zich conservatief gedraagt en grondwater en oppervlaktewater een min of meer gelijke concentratie zullen bezitten. De concentratie HUM in oplossing is echter veel hoger voor het grondwater in vergelijking met het oppervlaktewater door afbraak van organisch materiaal in de bodem. Het HUM gehalte in grondwater kan worden berekend aan de hand van gemeten DOC (Dissolved Organic Carbon) concentraties. Hoewel de DOC concentratie lokaal sterk verschilt ligt de range van DOC concentraties in de Nederlandse bodems tussen de 10 en 100 mg/l. Als gemiddelde concentratie zal 20 mg/l DOC worden aangehouden.

Concentraties:

- Chloride:

Gemiddelde Cl^- conc. oppervlaktewater Nederland: $200 \text{ mg/l} = 5,6 \text{ mol/m}^3$ water
 porositeit bodem is $0,7 = 4,0 \text{ mol/m}^3$ syst.

Naast Cl^- wordt ook Na^+ in de systeemdefinitie opgenomen om te kunnen corrigeren voor ionsterkte:

Concentratie $\text{Na}^+ =$ concentratie $\text{Cl}^- = 4,0 \text{ mol/m}^3$ syst.

- HUM

Gemiddelde DOC gehalte oppervlaktewater Nederland: 20 mg/l
 molecuulgewicht C = $12,0 \text{ gram/mol} = 1,7 \text{ mol/m}^3$ water
 porositeit bodem is $0,7$ DOC = $1,2 \text{ mol/m}^3$ syst.

Molecuulgewicht DOC = 30 gram/mol
 Molecuulgewicht HUM = 200 gram/mol HUM = $0,25 \text{ mol/m}^3$ syst.

Ook voor de CEC concentratie van de bodem moet een aanname gemaakt worden, omdat gemeten waarden ontbreken. Een ruwe vuistregel voor het schatten van de CEC wordt gegeven (Bolt and Bruggenwert, 1978):

- 40 meq./100 gram voor illiet (klei)
- $200\text{-}300 \text{ meq./100 gram}$ voor organisch materiaal

Gemiddeld klei gehalte uiterwaarden: 40%

Gemiddeld OM gehalte uiterwaarden: 5%

Gemiddelde CEC: 30 meq./100 gram vaste stof

Dichtheid bodem 2650 kg/m^3 ; Totaal CEC = 800 eq/m^3

De bijdrage van ijzerhydroxide is impliciet in de berekende CEC meegenomen.
 Een CEC van 30 meq./100 gram vaste stof is geen ongebruikelijke waarde. Ter referentie:

CEC zwevend slib in Rijnwater = 20 meq./100 gram vaste stof (WL, T584, 1993).

Let op, de berekende CEC is onafhankelijk van de ijzerhydroxideconcentratie in de bodem. De formule van Bolt en Bruggenwert is dan ook niet meer dan een empirische formule, waarbij als fit uitsluitend het organisch stofgehalte en de lutumfractie gebruikt wordt. Ijzerhydroxide speelt wel een rol voor de CEC, maar zit impliciet in de formule opgenomen.

Voor de afbraak van organisch materiaal in de bodem wordt uitgegaan van de stikstofbelasting in ha/jaar voor natuurgebieden. Aannemend dat de bodem zich in steady state bevindt, is de stikstofbelasting gelijk aan het jaarlijkse stikstofverlies door afbraak van organisch materiaal. Deze bedraagt $70 \text{ kg N/(ha.jaar)}$ (Gegevens uit Waste Load model, E. Ruijgh, WL, persoonlijke communicatie).

Belasting = $70 \text{ kg N/(ha.jaar)}$
 = $5 \text{ kmol N/(ha.jaar)}$ C/N ratio 15/1
 = $7,5 \text{ mol C/(m}^2\text{.jaar)}$

Er wordt van de aanname uitgegaan dat bijna al het organisch materiaal in de bovenste meter van de bodem wordt afgebroken.

$$\begin{aligned} \text{Afbraak} &= 7,5 \text{ mol C}/(\text{m}^3 \cdot \text{jaar}) & \text{Structuurformule OM} &= \text{CH}_2\text{O} \\ &= 7,5 \text{ mol OM}/(\text{m}^3 \cdot \text{jaar}) \end{aligned}$$

Voor het OM gehalte wordt uitgegaan van een gemiddelde OM concentratie in uiterwaarden bodems. Dit is *niet* afgeleid uit Rijnslib deeltjes, wegens de hogere ouderdom van het materiaal van de uiterwaardebodem. Er wordt een schatting voor het OM gehalte gemaakt:

$$\begin{aligned} \text{Schatting gemiddeld OM gehalte uiterwaarden} &= 5 \% \\ &= 133 \text{ kg}/\text{m}^3 \\ &= 4400 \text{ mol}/\text{m}^3 \end{aligned}$$

Merk op dat, omdat de afbraak van organisch materiaal is opgelegd en afgeleid is uit de stikstofbelasting van de bodem, de werkelijke OM concentratie alleen van belang is voor de sorptie van arseen aan OM (ook de DOC concentratie wordt in eerste instantie onafhankelijk van het OM gehalte opgelegd). Voor de overige zware metalen geldt dat interactie met organisch materiaal uitsluitend via het als aparte fase gedefiniëerde CEC verloopt. De CEC wordt, weliswaar rekening houdend met het organisch stofgehalte, als constante aan het model opgelegd.

Ook voor de zware metalen moet een initiële concentratie gekozen worden. Als uitgangspunt dient de klasse 3/4 grens voor de zware metalen. De keuze om van deze relatief hoge concentraties uit te gaan is gelegen in het feit dat verspreiding met name van belang is voor verontreinigde bodems. Inzicht in (im)mobilisatieprocessen is voor deze bodems van extra groot belang.

	Klasse 3/4 grens (mg/kg vast)	Moleculair gewicht (gram/mol)	Concentratie (mol/kg)	Concentratie (mol/m ³)
As	55	74,9	0,00073	2,0
Cd	12	112,4	0,00011	0,27
Cu	190	63,6	0,0030	7,3
Cr	380	52,0	0,0073	18,3
Hg	10	200,6	0,00005	0,13
Ni	210	58,7	0,0036	9,0
Pb	530	207,2	0,0026	6,3
Zn	720	65,4	0,011	27,7

Randconcentraties

Gedurende de grondwatercyclus verlaat er niet alleen water het systeem, er komt ook water het systeem in (regen). Voor de ijzerchemie is de door neerslag aangevoerde hoeveelheid ijzer verwaarloosbaar. Voor de zware metalen wordt aangenomen dat het regenwater deze niet bevat. Met name voor de componenten welke voor het grootste deel in oplossing aanwezig zijn (chloride en HUM) is de aanvoer van regenwater belangrijk om uitputting te voorkomen. Daarnaast is in de aerobe zone van de bodem bijna geen vast S aanwezig, omdat onder aerobe omstandigheden het immobile sulfide wordt omgezet in het mobiele sulfaat. Aanvoer van sulfaat in het regenwater is dan ook belangrijk voor de aerobe zone. Het regenwater dat de bodem indringt, is in evenwicht met zuurstof in de atmosfeer.

De volgende aannames voor wat betreft de aanvoer van componenten in regenwater zijn gemaakt:

Component	Concentratie (mol/m ³)
Ca ⁺⁺	2.0
HCO ₃ ⁻	2.5
CO ₂	0.01224
O ₂	0.3
SO ₄ ⁻⁻	0.2
CL ⁻	3.0
Na ⁺	3.0
HUM	0.25

Extra controle bijdrage S bij afbraak OM

Niet alleen door regenwater wordt anorganisch S in het systeem gebracht. Ook de afbraak van organisch materiaal is een potentiële bron voor anorganisch S in de aerobe zone. Op dit moment wordt deze bijdrage verwaarloosd. Een korte controle van deze aanname is dan ook op zijn plaats.

Gemiddeld S gehalte in organisch materiaal	=	0,5 droog gew.% (Jorgensen, S., 1991)
(CH ₂ O = 30 gram/mol)	=	0,15 gram S/(mol CH ₂ O)
	=	0,0047 mol S/(mol CH ₂ O)
Afbraak OM 7,5 mol/(m ³ .jaar)	=	0,035 mol S/(m ³ .jaar)
Gemiddelde dikte aerobe zone 60 cm	=	0,02 mol S/jaar

Aanvoer S in regenwater	=	0,2 mol/m ³
neerslag = 800 mm/jaar	=	0,16 mol S/jaar

Bijdrage afbraak OM aan aanvoer S in aerobe zone:	0,02 mol S/jaar
Bijdrage neerslag aan aanvoer S in aerobe zone:	0,16 mol S/jaar

Het verwaarlozen van de bijdrage van de afbraak van organisch materiaal aan de totale S aanvoer in de aerobe zone is met de huidige aannames omtrent de organisch materiaal afbraak en regenwateraanvoergerechtvaardigd. Bij een eventueel hogere organisch stofafbraak of een diepere aerobe zone kan de bijdrage van de afbraak van organisch materiaal aan de aanvoer van S wel significant worden.

Bodematmosfeeren reaeratie

Ook voor wat betreft de bodematmosfeeren de uitwisseling tussen de bodematmosfeer en het poriewater moeten aannames gemaakt worden. Een eerste controle die is uitgevoerd, is of de diffusie van gas in de poriën van de bodem een beperkende factor is voor de uitwisseling tussen de atmosfeer en de bodematmosfeer.

$$flux = D_{O_2} * opp * \frac{\Delta C}{\Delta L}$$

- D_{O_2} = diffusiecoëfficiënt zuurstof
 = 0,178 cm²/sec (Handbook of Chemistry and Physics, 73th edition)
 = 1,54 m²/dag
 opp = oppervlakte, neem aan dat 10% van bodem bestaat uit "spletten" waarlangs zuurstof kan diffunderen
 = 0,1 m²
 ΔC = concentratieverschil zuurstof boven en onder in bodem
 = 8,9 mol/m³ (boven verzadigingsconcentratie O₂ in water, onder geen zuurstof)
 ΔL = Afstand waarover diffusie plaatsvindt
 = 0,6 m (gemiddelde diepte waarop grondwaterpeil in model ligt)

De zuurstofflux bedraagt 2,3 mol O₂(g) per dag, oftewel ongeveer 800 mol per jaar. Vergelijken we deze hoeveelheid met de geschatte afbraak van organisch materiaal (enige permanente reductor in systeem) dan bedraagt de afbraak van organisch materiaal 7,5 mol per jaar. De aanvoer van zuurstof door diffusie lijkt dan ook geen beperkende factor in de bodem. Er wordt dan ook in eerste instantie geen afnemende O₂(g) concentratie in de bodematmosfeer verondersteld. Ditzelfde geldt voor CO₂(g), dat voldoende snel naar de atmosfeer kan diffunderen om een hoge concentratieopbouw te voorkomen.

Het feit dat er ook in de diepere delen van de onverzadigde zone voldoende zuurstof in de bodematmosfeer aanwezig blijft, houdt nog niet direct in dat het poriewater in de onverzadigde zone zuurstofhoudend is. De uitwisseling tussen de bodematmosfeer en het poriewater wordt bepaald door de reaeratieconstante. Deze is initieel gelijk gekozen aan de ondergrens van de reaeratieconstante voor gasuitwisseling tussen de atmosfeer en oppervlaktewater (1 m/dag). Dit bleek echter te leiden tot een dusdanig trage oxidatiesnelheid in de onverzadigde zone van de bodem dat de reaeratieconstante verhoogd is met een factor 5.

Reaeratieconstante = 5 m/dag

De reaeratieconstante blijkt een zeer belangrijke sturende factor te zijn voor de oxidatiesnelheid in de aerobe zone. Op dit moment is de reaeratie gebaseerd op globale schattingen. In een volgende fase van het onderzoek is een uitgebreide evaluatie van de reaeratie in bodemsystemen (literatuurstudie of experimenteel) een belangrijke factor om de voorspellende waarde van het model verder te verhogen. Hierbij moet onder andere rekening gehouden worden met typische bodemprocessen welke mogelijk de zuurstofuitwisseling beperken, zoals de vorming van agglomeraten in de bodem. Aan de andere kant kan door filmvorming van poriewater rond bodemdeeltjes het contactoppervlak van poriewater met de bodematmosfeer enorm toenemen, waardoor de zuurstofuitwisseling juist sneller verloopt.

4.4.2 Reactiesnelheden

Voor de volgende processen moet een reactiesnelheid worden vastgesteld. Het gaat hierbij om een eerste modelopzet. In een later stadium kunnen de reactiesnelheden gevarieerd worden om de gevoeligheid van het systeem voor de betreffende aanname af te tasten. De processen waarvoor een reactiesnelheid van belang is:

1. Organisch materiaalafbraak:

De voor het model gekozen afbraakconstante voor organisch materiaal is afgeleid aan de hand van de jaarlijkse stikstofbelasting van natuurgebieden (gegevens uit Waste Load Model, E. Ruijgh, zie ook paragraaf 4.4.1). Door een fictief, zeer hoog OM gehalte te kiezen wordt een min of meer constante afbraak in de tijd bereikt:

$$\text{Afbraak OM} = 7,5 \text{ mol OM}/(\text{m}^3 \cdot \text{jaar})$$

2. FeS(s):

Uit de literatuurstudie kwam naar voren dat de oxidatie van sulfiden in een zuurstofhoudend milieu een zeer snel proces is. Binnen enkele dagen is al het sulfide omgezet. Er wordt dan ook voor een hoge fractie per dag gekozen welke van het niet-evenwichtssysteem wordt overgebracht naar het evenwichtssysteem (90% in twee dagen):

$$k_1 = 0,68 \text{ d}^{-1} \quad (\text{fractie van niet-evenwicht naar evenwicht})$$

$$k_2 = 0,999 \text{ d}^{-1} \quad (\text{fractie van evenwicht naar niet-evenwicht})$$

3. Fe₃(PO₄)₂(s):

Voor vivianiet wordt aangenomen dat de omzettingssnelheid gelijk is aan die van ijzersulfide.

4. FeOOH(a):

Initieel wordt voor de systeemdefinitie uitgegaan dat 90% van de hoeveelheid ijzerhydroxide in 2 weken kan worden gereduceerd:

$$k_1 = 0,15 \text{ d}^{-1}$$

$$k_2 = 0,999 \text{ d}^{-1}$$

5. Ook voor de met ijzerhydroxide coprecipiterende zware metalen wordt initieel aangenomen dat 90% in twee weken op kan lossen. Ook voor coprecipitatie geldt dus:

$$k_1 = 0,15 \text{ d}^{-1}$$

$$k_2 = 0,999 \text{ d}^{-1}$$

4.4.3 Schematisatie bodem

Voor de schematisatie van de uiterwaardebodem wordt een kolom met 80 segmenten gedefinieerd. De totale diepte van de geschematiseerde kolom bedraagt 130 cm. In het bovenste segment, segment 1, komt regenwater binnen. In het onderste segment, segment 80, stroomt water uit. De grondwaterspiegel ligt initieel in segment 40 (op 65 cm diepte), en kan variëren met de tijd. De grondwaterspiegel fluctueert tussen 35 en 95 cm. Voor alle schematisaties geldt dat de uitstroomsnelheid aan de onderkant van het model ongeveer gelijk is en rond de 200 mm/jaar bedraagt.

Er is gebruik gemaakt van twee schematisaties (zie ook scenario's in paragraaf 4.5.2).

1. Laagverfijning in gebied waar grondwaterstand fluctueert = 0,01 meter
 - Grondwaterstand fluctuatie 60 cm per jaar (jaarcyclus) -> grondwaterstand fluctueert over 60 segmenten
 - Grondwaterstand fluctuatie 6 cm per 2 dagen (korte cyclus) -> grondwaterstand fluctueert over 6 segmenten
2. Laagverfijning in gebied waar grondwaterstand fluctueert = 0,001 meter
 - Grondwaterstand fluctuatie 6 cm per 2 dagen (korte cyclus) -> grondwaterstand fluctueert over 60 segmenten

4.5 Numerieke experimenten

4.5.1 Keuze van metalen en parameters

Voordat verder ingegaan wordt op de uitgevoerde numerieke experimenten, is het in eerste instantie van belang een eerste karakterisering van de zware metalen te geven en een nadere indeling in subgroepen te maken. Hierbij wordt aangesloten bij de al eerder besproken specifieke eigenschappen van de zware metalen.

1. Subgroep zware metalen welke anaeroob minder mobiel zijn dan aeroob:
Voor deze metalen geldt dat onder anaerobe omstandigheden de metalen nauwelijks mobiel zijn wegens de vorming van zeer slecht oplosbare sulfiden. Onder aerobe omstandigheden geldt dat er een tweedeling te maken is in sterk met DOC complexerende metalen en slechts in geringe mate met DOC complexerende verbindingen. Wegens nieuwe inzichten op dit gebied (Reinds, 1995) en het feit dat slechts voor een drietal zware metalen (Cd, Cu en Pb) nieuwe meetgegevens beschikbaar zijn ligt de nadruk bij de numerieke experimenten bij deze drie metalen. (Lood is in een later stadium afgefallen wegens modeltechnische redenen).
2. Subgroep zware metalen welke niet gevoelig zijn voor overgang aeroob/anaeroob:
Chroom: Wegens de trage oxidatie van chroom III naar chroom VI worden alleen chroom III species beschouwd.
3. Subgroep overige elementen welke aeroob minder mobiel zijn dan anaeroob:
Arseen: Arseen wordt met name onder aerobe omstandigheden als arsenaat sterk geadsorbeerd aan organisch materiaal en ijzerhydroxide.

Voor de overige zware metalen in groep één (kwik, lood, nikkel en zink) kan aan de hand van het vergelijken van preferente sorptie aan organisch materiaal (zie voor gegevens omtrent preferente sorptie aan organisch materiaal de literatuurstudie van hoofdstuk 3) een voorspelling gedaan worden voor de rol van DOC voor deze metalen. Voor kwik en lood zal de rol van DOC zeer sterk zijn en vergelijkbaar met koper, terwijl de rol van DOC voor nikkel en zink minder sterk is. De nadruk in deze verkennende studie ligt op de invloed van een snel of minder snel wisselende grondwaterstand op de (im)mobilisatie van zware metalen. Dit houdt in dat bij de evaluatie van de gevoeligheid van het model voor de initiële modelaannames en het aftasten van de gevolgen van een wijziging in deze aannames (verder aangeduid als modelanalyse) in eerste instantie die modelparameters centraal staan welke invloed uitoefenen op tijdsafhankelijke mobilisatie. Een groot aantal modelparameters en aannames zijn dan ook *niet* geverifieerd. Een kort overzicht van belangrijke modelparameters en aannames welke in eerste instantie niet geverifieerd zijn:

- **Stabiliteiten:**
De reden om de stabiliteiten niet te variëren is dat, voor zover mogelijk, van de laatste inzichten is uitgegaan (zie bijvoorbeeld complexatie met DOC). Voor een verkennend onderzoek lijkt de activiteit ook niet nodig. Belangrijke consequentie: De in het model berekende verdelingscoëfficiënt kan afwijken van de gangbare verdelingscoëfficiënt.
- De macro-chemische samenstelling van het systeem:
- Voor zover een veranderende systeemsamenstelling geen of weinig invloed uitoefent op de aard van de processen is het op dit moment weinig zinvol om voor bodems met een klein verschil in samenstelling de gevolgen te evalueren.
Hiermee wordt ook de aanname dat slechts 1/3 van het aanwezige ijzer reactief aanwezig is niet verder geëvalueerd. Ook voor het ijzergehalte geldt dat de kwalitatieve invloed op de processen slechts gering is.
- Zijwaartse uitstroom uit het model:
Horizontaal watertransport wordt niet gemodelleerd.
- Organisch materiaal concentratie en fractie organisch materiaal die per tijdseenheid wordt afgebroken:
Voor de gehele bodem wordt aangenomen dat het organisch materiaal gehalte gelijk is. Er wordt geen onderscheid aangebracht tussen de toplaag van de bodem en de onderkant. Ook wordt in alle berekeningen aangenomen, dat de afbraak van organisch materiaal een eenvoudig eerste orde proces is. De fractie organisch materiaal, die per tijdseenheid afbreekt kan in een eventuele vervolgstudie een belangrijke sturende variabele zijn voor wat betreft het reducerend vermogen van de bodem. Voor de huidige verkennende studie geldt, dat het verhogen of verlagen van de afbraaksnelheid met name van invloed is op de intensiteit van modelprocessen en niet direct op het wel of niet optreden van (im)mobiliserende processen.
- DOC gehalte poriewater:
Hoewel de DOC concentratie van invloed is op de complexatie en opgeloste concentratie van de zware metalen, en daarmee op de mate van mobilisatie van de zware metalen, heeft het DOC gehalte geen invloed op de redoxpotentiaal van het systeem. Dit omdat de vorming en afbraak van DOC niet wordt gemodelleerd (DOC concentratie wordt opgelegd). Omdat de nadruk in deze studie in eerste instantie ligt op het vaststellen van de invloed van een wisselende grondwaterstand en de daarmee gepaard gaande verschuiving van de redoxpotentiaal, heeft het variëren van de DOC concentratie een relatief geringe invloed (alleen voor transport geadsorbeerde geoxideerde metalen naar de gereduceerde zone).
- Sulfaat aanvoer regenwater:
Hoewel een geringe sulfaat aanvoer zou kunnen leiden tot een tekort aan sulfide in de anaerobe zone (grotere uitspoeling van S dan inspoeling) en daarmee tot een verschuiving van de macro-chemische speciatie, staat dit proces los van een wisselende grondwaterstand en zal bovendien door de geringe uitspoeling van sulfide aan de onderkant van het systeem slechts op zeer lange tijdschaal een significant effect hebben.
- Aanwezigheid calciet:
De aanwezigheid van calciet heeft een sterk bufferende werking op de pH. Omdat de calcietconcentraties echter op gemeten waarden berusten en ook voor calciet geldt dat het volledig verdwijnen daarvan uit de bodem een langdurig proces is, wordt aangenomen dat er altijd calciet in de bodem aanwezig is.

4.5.2 Opzet modevaluatie/ scenario's voor de berekeningen

In de te variëren modelparameters moet onderscheid worden aangebracht tussen parameters welke betrekking hebben op modelonzekerheden en parameters waarmee de gevoeligheid van het systeem wordt afgetast. Er kan een nader onderscheid worden aangebracht in de aard van de parameter en in de prioriteit welke de parameter bij modevaluatie heeft:

1. Analyse model voor processnelheden
2. Analyse model voor stabiliteit verbindingen
3. Analyse model voor samenstelling

In dit verkennend onderzoek ligt de nadruk op de analyse voor processnelheden. Analyse van chemische stabiliteiten van verbindingen en de analyse van de modelgevoeligheid voor de samenstelling van de bodem vallen om pragmatische redenen grotendeels buiten deze verkennende fase.

1. Analyse model voor processnelheden:

In deze verkennende studie staan een drietal trage processen centraal. De interactie van deze processen bepalen voor een belangrijk deel de mate waarin mobilisatie op kan treden. Het betreft:

- de oxidatie- en reductiesnelheid van minerale fasen;
- de fluctuatie van de grondwaterstand
- de uitwisseling van zuurstof en CO₂(g) tussen de bodematmosfeer en het poriewater in de overzadigde zone

In het basisscenario wordt uitgegaan van een grondwaterstandfluctuatie van 60 cm in 1 jaar tijd. Deze jaarcyclus dient ter referentie van optredende mobilisatieprocessen van macrochemische mineralen en ter referentie van de situatie voor zware metalen in uiterwaarden zoals deze op dit moment verwacht kan worden. Aanvullend op het basisscenario wordt een scenario toegepast, waarbij de grondwaterstand in slechts twee dagen tijd fluctueert. De afstand waarover deze fluctuatie plaatsvindt is ook geringer en bedraagt 6 cm. Deze korte tweedaagse cyclus dient ter vaststelling van de invloed van snelle grondwaterschommelingen in een aan de rivier grenzende zone.

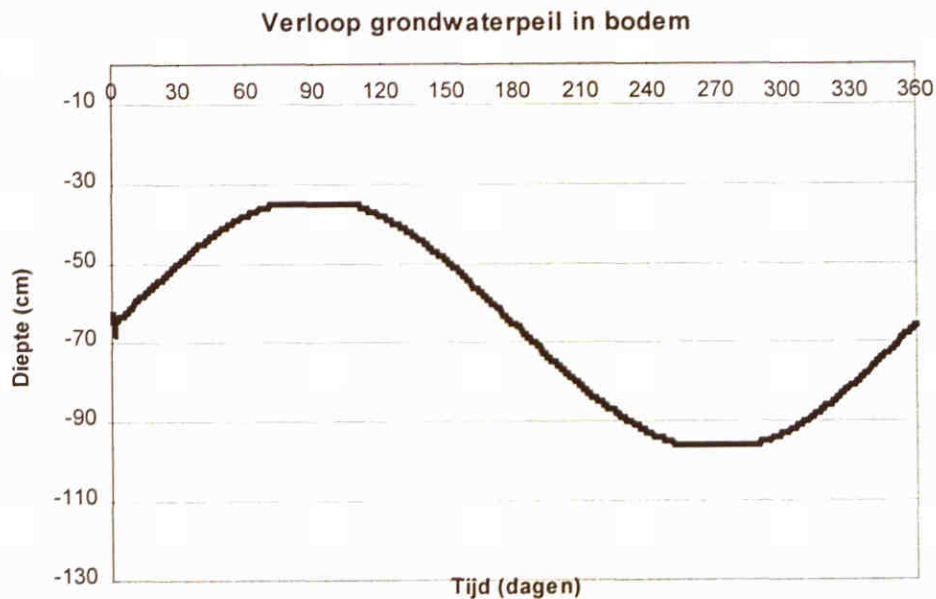
- Basisscenario: Berekening voor 1 jaar met een grondwaterstandfluctuatie van 60 cm
- Korte cyclus: Berekening voor 30 dagen (15 cycli) met een grondwaterstandfluctuatie van 6 cm.

Voor beide scenario's wordt uitgegaan van een "best guess" voor wat betreft de chemische samenstelling van het model en de uitwisseling tussen de bodematmosfeer en het poriewater (zie paragraaf 4.4). De belangrijkste parameters zijn:

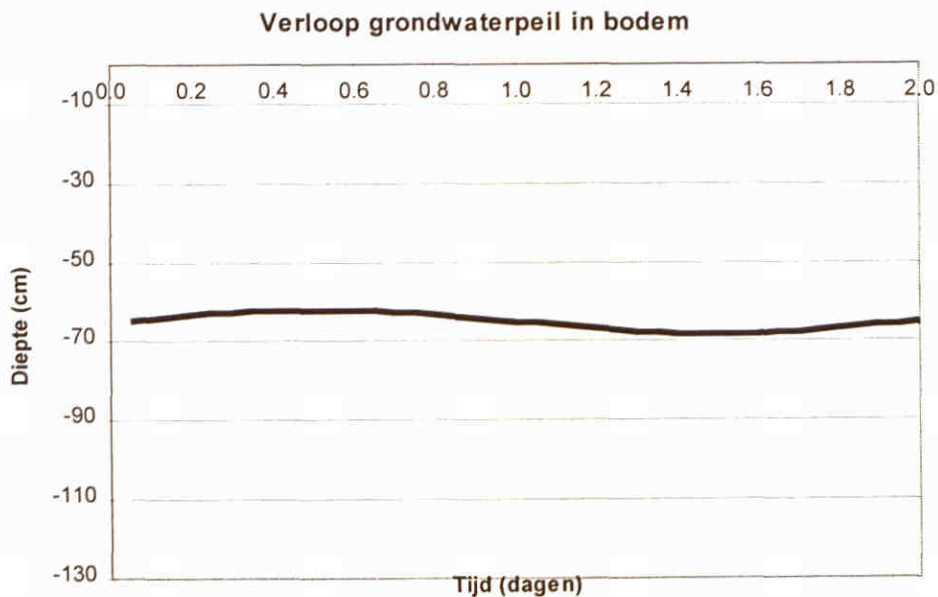
- Reactiesnelheid oxidatie metaalsulfiden: 90% in twee dagen
- Reactiesnelheid reductie (zware) metaalhydrox.: 90% in twee weken
- Reaeratiesnelheid zuurstof en CO₂: 5 m/dag

4.6 Resultaten

Voorafgaand aan de chemische modelresultaten worden de resultaten van de wisselende grondwaterbeweging toegelicht. Dit zowel voor de jaarcyclus met een fluctuatie van 60 cm, als voor de tweedaagse cyclus met een fluctuatie van 6 cm.



Figuur 4.1, 1 jaarcyclus



Figuur 4.2, 2 dagen cyclus

4.6.1 Resultaten initialisatie model

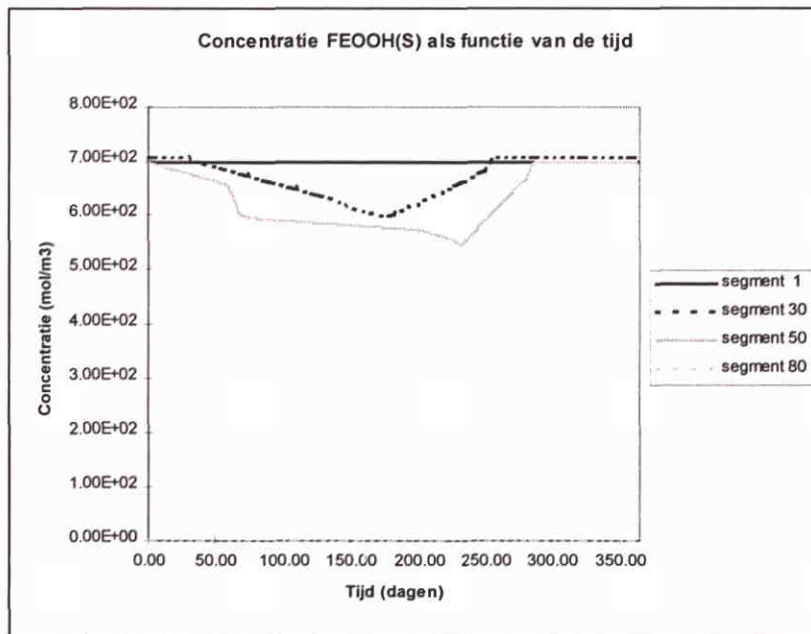
Begonnen wordt met het doorrekenen van het systeem voor een periode van 10 jaar (10 grondwater cycli). Deze stap dient om het model in dynamisch evenwicht te laten komen. De concentraties in het model na afloop van deze periode van 10 jaar dienen als invoer voor de overige berekeningen.

Gedurende de berekening van 10 jaar ontstaat voor een aantal componenten een concentratieprofiel dat sterk afwijkt van het in aanvang opgelegde profiel. De modeluitvoer is zeer complex en moet zeer nauwkeurig bestudeerd worden om de optredende processen te kunnen interpreteren.

Ter evaluatie van de modelresultaten wordt de modeluitvoer voor het laatste jaar van de periode om dynamisch evenwicht te bereiken bestudeerd. Het betreft dus modeluitvoer voor de periode 9 tot 10 jaar na het initieel definiëren van het systeem.

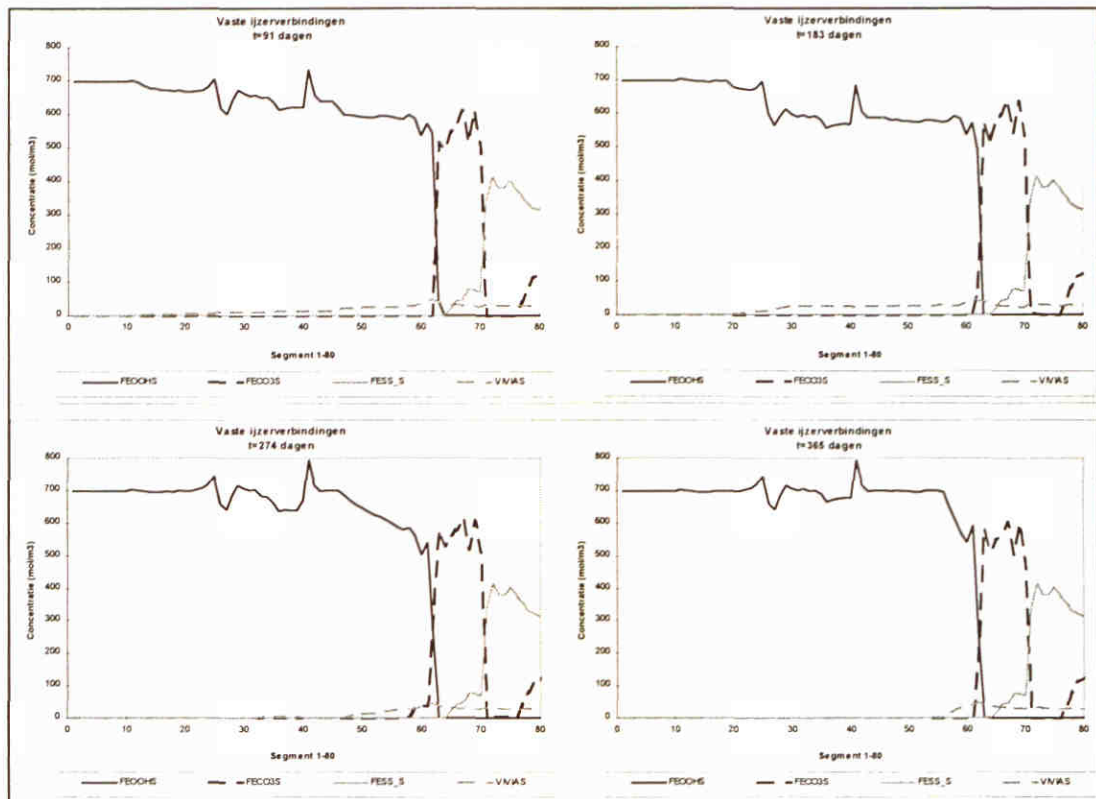
Als illustratie van de effecten welke op kunnen treden bij een wisselende grondwaterstand wordt de ijzerhydroxide concentratie tegen de tijd gegeven voor een viertal segmenten:

- Segment 1 : Boven in bodemprofiel, altijd onverzadigd
- Segment 30 : Op 50 cm diepte, segment ongeveer 2/3 van het jaar onverzadigd
- Segment 50 : Op 70 cm diepte, segment ongeveer 1/3 van het jaar onverzadigd
- Segment 80 : Onder in bodemprofiel, altijd verzadigd



Figuur 4.3, ijzerhydroxide concentratie in de tijd

Dit eenvoudige voorbeeld illustreert in beperkte mate de tijds- en plaatsafhankelijkheid van de macro-chemie. Het diepteprofiel voor de belangrijkste ijzermineralen op verschillende tijdstippen gedurende de jaarcyclus wordt weergegeven in figuur 4.4:



Figuur 4.4, profiel belangrijkste ijzerfasen gedurende jaarcyclus

Toelichting:

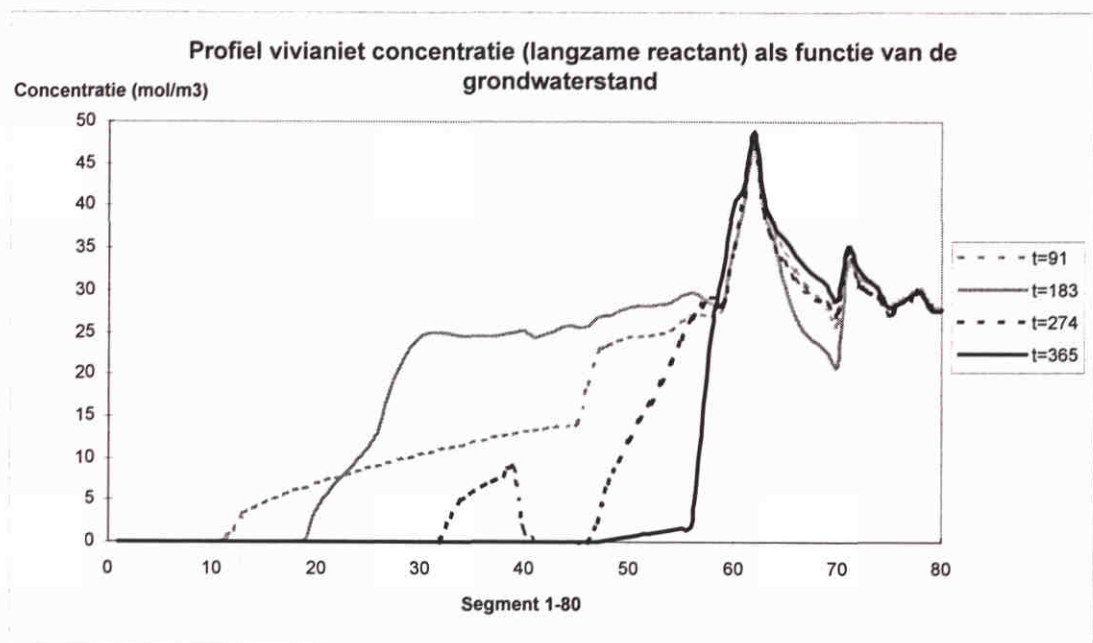
t = 91 dagen: hoogste grondwaterstand

t = 183 dagen: halverwege jaarcyclus, grondwater daalt

t = 274 dagen: laagste grondwaterstand

t = 365 dagen: einde jaarcyclus, grondwater stijgt

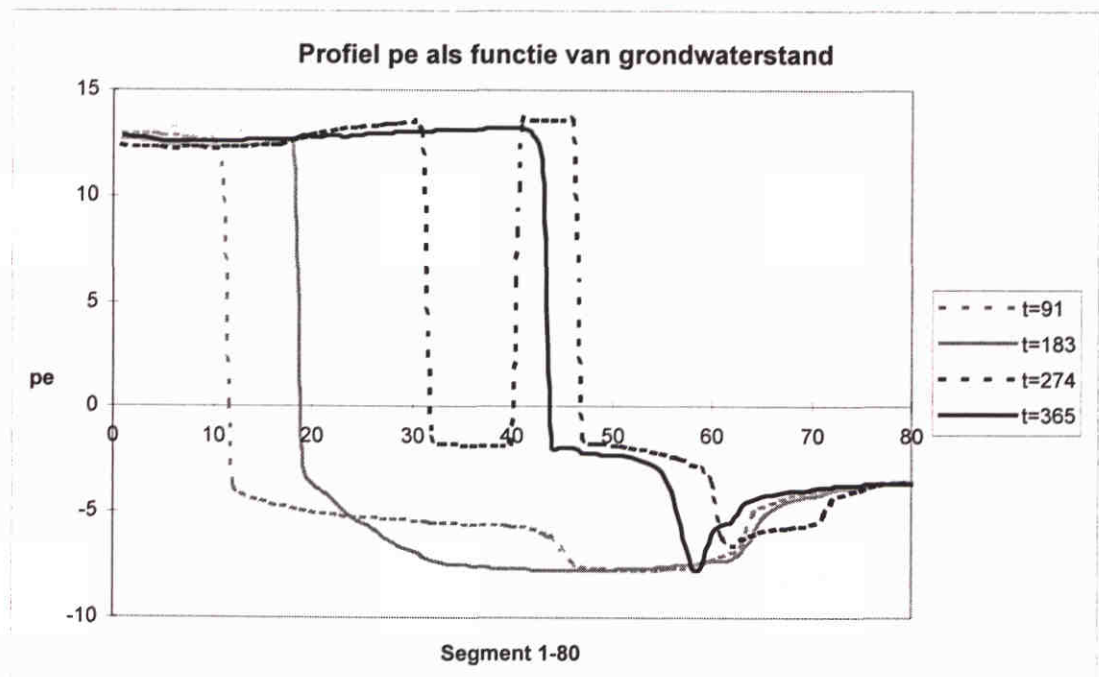
Figuur 4.4 maakt duidelijk dat de verschuivingen van de vaste stof concentraties ten gevolge van de wisselende grondwaterstand voor de macro-chemie van beperkte omvang zijn. Echter, op kleinere schaal kan het geoxideerd of gereduceerd zijn van een laag in de bodem bepaald worden door het vormen of oplossen van een kleine hoeveelheden gereduceerde of geoxideerde verbindingen. Het concentratieverloop van vivianiet (figuur 4.5) illustreert dit.



Figuur 4.5, profiel vivianiet concentratie als functie van grondwaterstand

Het is daarom ook zinvol om de redoxpotential in de bodem als functie van de grondwaterstand te beschouwen. Merk op dat in segment 60 de vivianietconcentratie boven de initieel opgelegde maximale vivianietconcentratie van 40 mol/m^3 uitkomt. Er ontstaat een vivianietinspoelingslaag ten gevolge van mobilisatie van fosfaat in de geoxideerde zone.

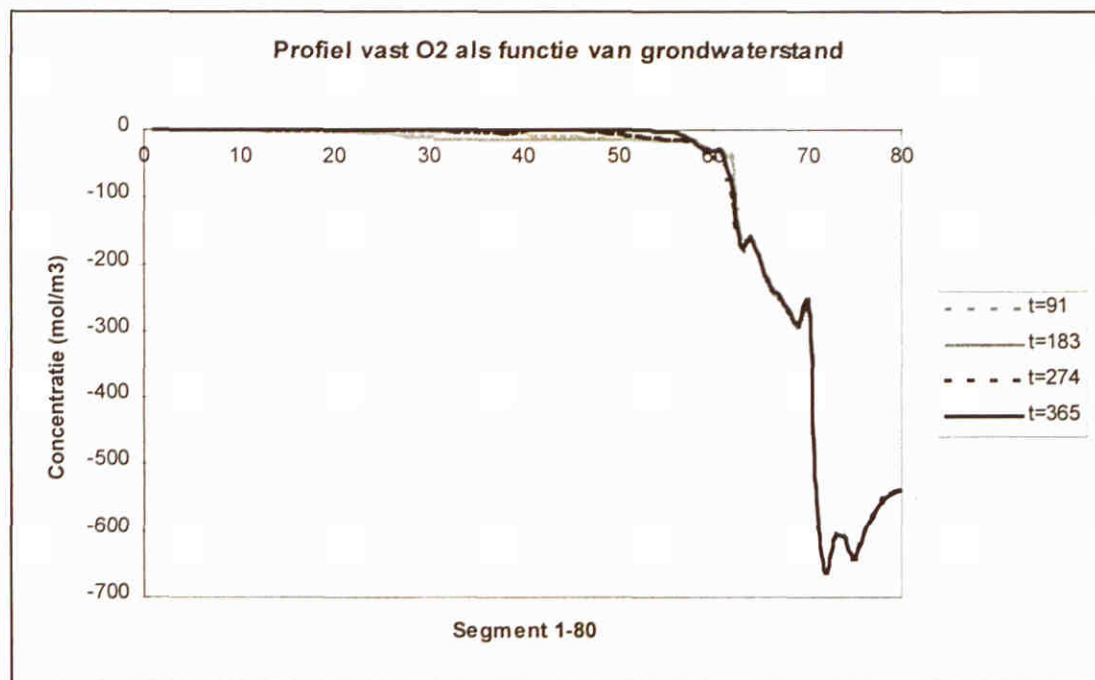
De redoxpotential in de bodem wordt weergegeven in figuur 4.6.



Figuur 4.6, pe bodem als functie van grondwaterstand

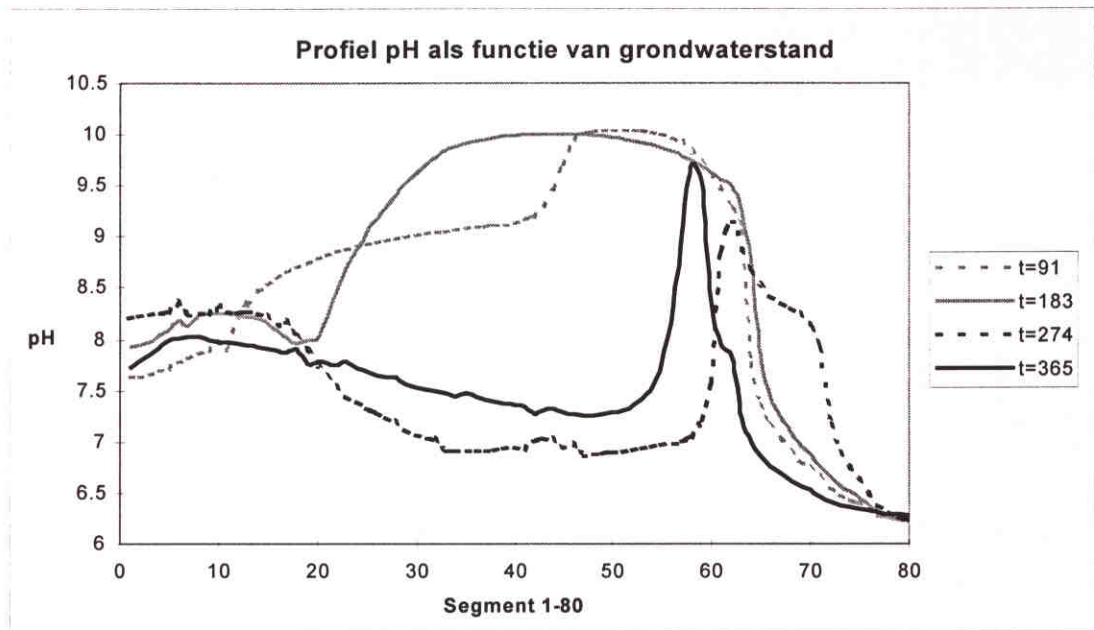
Figuur 4.5 en 4.6 weerspiegelen het belang van de vorming van een kleine hoeveelheid gereduceerde vaste fase (in dit geval vivianiet). De vorming van vivianiet in de ondiepere delen van de bodem bij een stijgende grondwaterspiegel leidt bij een dalende grondwaterspiegel tot het tijdelijk ontstaan van een zone waarin vivianiet nog aanwezig is, terwijl dieper in de bodem alle gereduceerde fasen geoxideerd zijn. De reden dat vivianiet in deze zone nog aanwezig is, is gelegen in de verhoogde fosfaatconcentraties boven in de bodem, zodat gedurende de periode dat ook in de ondiepere delen van de bodem de waterkolom verzadigd is en er reducerende omstandigheden optreden meer vivianiet gevormd kan worden (de vorming van gereduceerde vaste fasen is door gebrek aan sulfide afhankelijk van het beschikbare fosfaat). De aanwezigheid van vivianiet heeft gevolgen voor de pe, zodat er in het geoxideerde deel van het bodemprofiel een zone ontstaat welke gereduceerd is, dit ondanks de aanwezigheid van een hoge concentratie ijzerhydroxide. Omdat de mobiliteit van zware metalen sterk afhankelijk is van de redoxpotentiaal, heeft het voorkomen van een gereduceerde zone een potentieel groot effect op de mobilisatie van zware metalen.

Dat kleine hoeveelheden vaste fasen een doorslaggevende rol kunnen spelen voor de redoxpotentiaal is des te opmerkelijker, omdat indien naar het totale reducerend vermogen van het systeem gekeken wordt, de fluctuaties die veroorzaakt worden door de wisselende grondwaterstand verwaarloosd kunnen worden. Het reducerend vermogen van een segment kan worden uitgedrukt door middel van de zuurstofconcentratie in de vaste fase. Voor gereduceerde verbindingen is deze concentratie negatief. De negatieve zuurstofconcentratie in de vaste fase is dus een maat voor de totale hoeveelheid gereduceerde verbindingen in een segment en geeft de hoeveelheid zuurstof welke nodig is om het segment te oxideren. In figuur 4.7 wordt de zuurstofconcentratie in de vaste fase weergegeven:



Figuur 4.7, profiel vast O₂ als functie van grondwaterstand

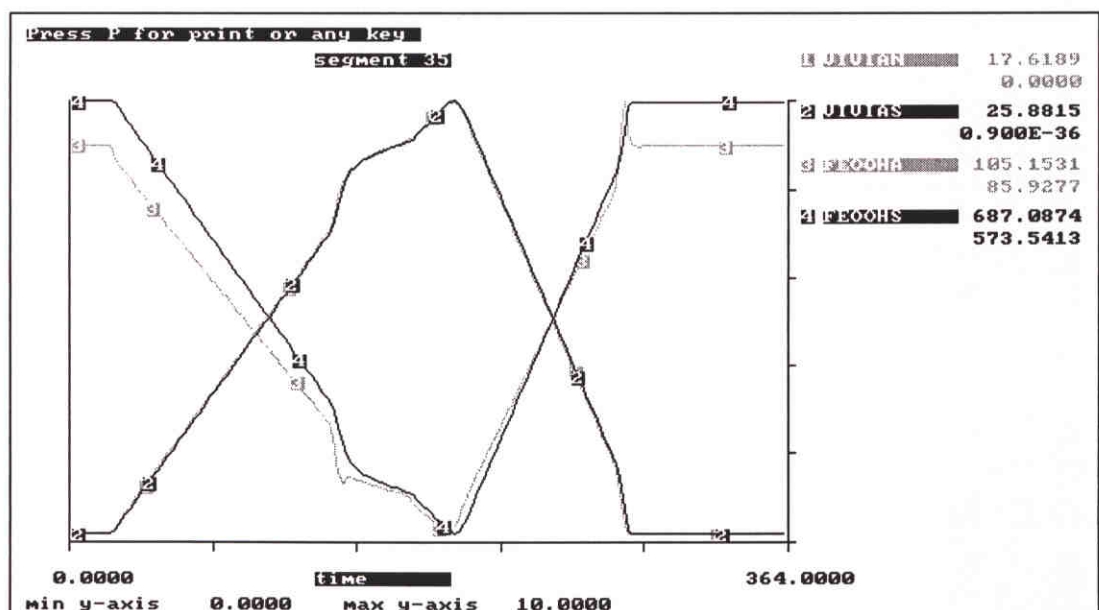
Op het grensvlak oxisch/anoxisch vindt ook een verandering van de pH plaats. Het pH profiel voor verschillende tijdstappen wordt weergegeven in figuur 4.8:



Figuur 4.8, pH als functie van grondwaterstand

Voor de vraag of voor de toegepaste tijdschaal (grondwatercyclus één jaar) langzame reactiekinetiek een rol speelt, moet het concentratieprofiel voor de evenwichtsfractie en niet evenwichtsfractie van een langzame reactant in de tijd bestudeerd worden voor een segment, waar een redoxovergang (en daarmee stabiliteitsverandering) plaatsvindt. Een goed voorbeeld is segment 35, waar gedurende een deel van de grondwatercyclus een concentratieopbouw van vivianiet plaatsvindt, welke vervolgens geoxideerd wordt.

In figuur 4.9 staat het concentratieprofiel in de tijd in segment 35 voor zowel de evenwichtsfractie als de niet-evenwichtsfractie van vivianiet (reactiesnelheid 2 dagen), als ijzerhydroxide (reactiesnelheid 2 weken).



Figuur 4.9, concentratie in de tijd voor evenwichts en niet evenwichtsfractie in segment 35

Toelichting:
 Evenwichtsfracties: VIVIAN en FEOOHA
 Niet-evenwichtsfractie: VIVIAS en FEOOHS

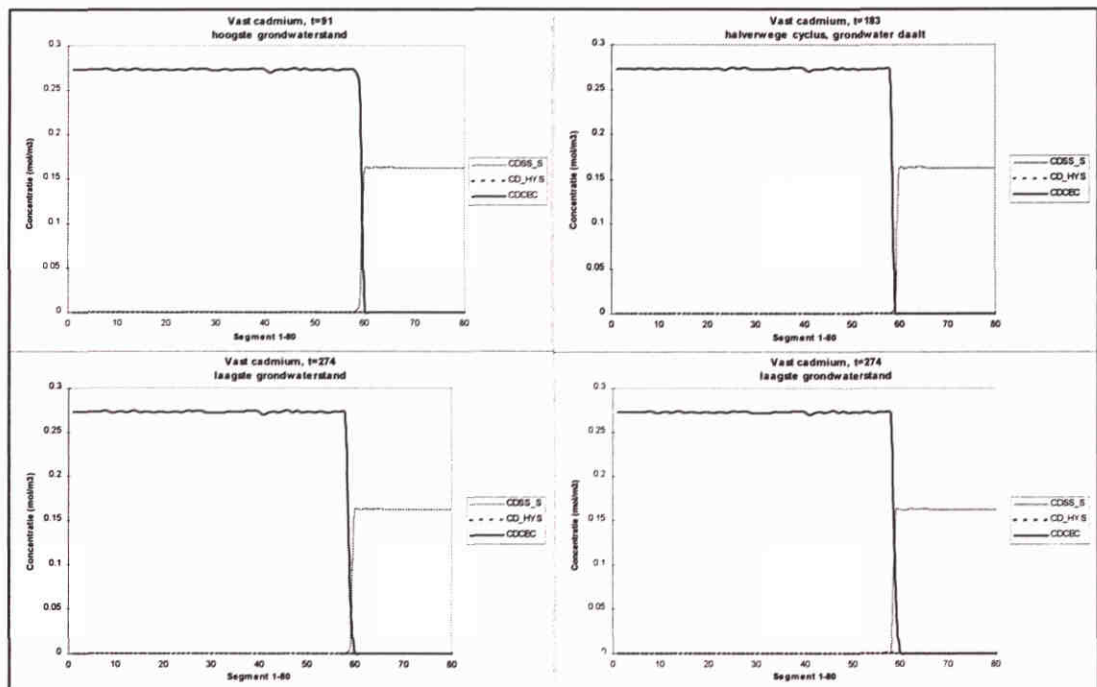
Voor vivianiet geldt dat de niet-evenwichtsfractie de evenwichtsfractie in alle gevallen volgt. Voor ijzerhydroxide geldt dat er wel een kleine discrepantie tussen de evenwichtsfractie en de niet-evenwichtsfractie aanwezig is. Er is echter geen sprake van uitputting van evenwichtsfracties, zodat langzame reactiekinetiek geen rol speelt.

Vooruitlopend op de conclusies kan worden vastgesteld dat er zich op het gebied van de macro-chemie een aantal processen afspelen welke van belang zijn voor de interpretatie van de zware metaal gegevens:

- IJzerhydroxide en ijzersulfide worden ten opzichte van de totale voorraad slechts in geringe mate gevormd en opgelost. Grote verschuivingen van de zone waarin ijzerhydroxide of ijzersulfide voorkomen vinden niet plaats.
- Langzame reactiekinetiek speelt een geringe rol voor de macro-chemie. Voor zowel de ijzerhydroxide als de ijzersulfide concentratie geldt dat er geen segmenten zijn waar uitsluitend de niet-evenwichtsfractie voorkomt (dit zou duiden op uitputting van de evenwichtsfractie en langzame nalevering vanuit de niet-evenwichtsfractie). Let op, dit geldt voor een tijdschaal van 1 jaar.
- Uit het feit dat reactiekinetiek niet de snelheidsbepalende stap in de oxidatie en reductie van de macro-mineralen is kan worden afgeleid dat de aanvoer van zuurstof en de afbraak van organisch materiaal de snelheidsbepalende stappen zijn.
- In de diepere delen van de bodem, in de zone welke gedurende het grootste gedeelte van het jaar verzadigd (en daarmee gereduceerd) is (segmenten 60 tot 70), is een tekort aan sulfide en fosfaat. Mede door de pH verlaging en daardoor verhoogde carbonaatconcentratie wordt ijzercarbonaat gevormd. In de ondiepere delen van de bodem (segmenten 10 tot 60), welke gedurende de periode dat er reducerende omstandigheden heersen een hogere pH hebben, wordt met name vivianiet gevormd. Het benodigde fosfaat komt vrij bij de reductie van ijzerhydroxide (fosfaat wordt geadsorbeerd aan ijzerhydroxide).
- De mobilisatie van fosfaat onder invloed van de redoxcondities heeft tot gevolg dat gedurende een deel van de jaarcyclus gevormd vivianiet ervoor zorgt, dat er in de drooggevallen bodem een gereduceerde zone aanwezig blijft. Het feit dat een relatief lage vivianiet concentratie (maximaal ongeveer 40 mol/m^3) in een onverzadigde bodem welke uitwisselt met de bodematmosfeer voor langdurig gereduceerde omstandigheden kan zorgen, duidt erop dat de reaeratiesnelheid tussen de bodematmosfeer en het poriewater de beperkende factor is voor de oxidatiesnelheid. (Figuur 4.9 maakt duidelijk dat langzame reactiekinetiek niet de oorzaak kan zijn).
- Gedurende de jaarcyclus treden er grote verschuivingen op in de pe en pH in de segmenten welke afwisselend verzadigd en onverzadigd zijn. Mogelijk hebben deze veranderingen naast veranderingen in de macrochemische samenstelling aanzienlijke effecten op het (im)mobilisatiegedrag van zware metalen.

Hoewel het voorkomen van een gereduceerde laag in een geoxideerd bodemprofiel in theorie verklaard kan worden (ontstaan van inspoelingslaag en beperkte opname zuurstof uit bodematmosfeer) en soms ook in veldmetingen wordt waargenomen (voorkomen van gereduceerde pockets), hoeft dit nog geen algemeen geldend beeld te zijn van het bodemprofiel in een "gemiddelde" uiterwaardebodem. Het modelleren van de macro-chemie is dan ook complexer dan in eerste instantie is ingeschat, en hangt af van een veelheid aan factoren. Uitsluitend het opgeven van een gemeten vaste stofconcentratie, een tijdschaal en een amplitude van de grondwaterstandsverandering is dan ook niet voldoende om het systeem te definiëren. De invloed van processen zoals reaeratie en de afbraak van organisch materiaal moet nog nader worden gekwantificeerd, voordat deze met een redelijke mate van betrouwbaarheid in een uiteindelijk gebruikersmodel kunnen worden opgenomen.

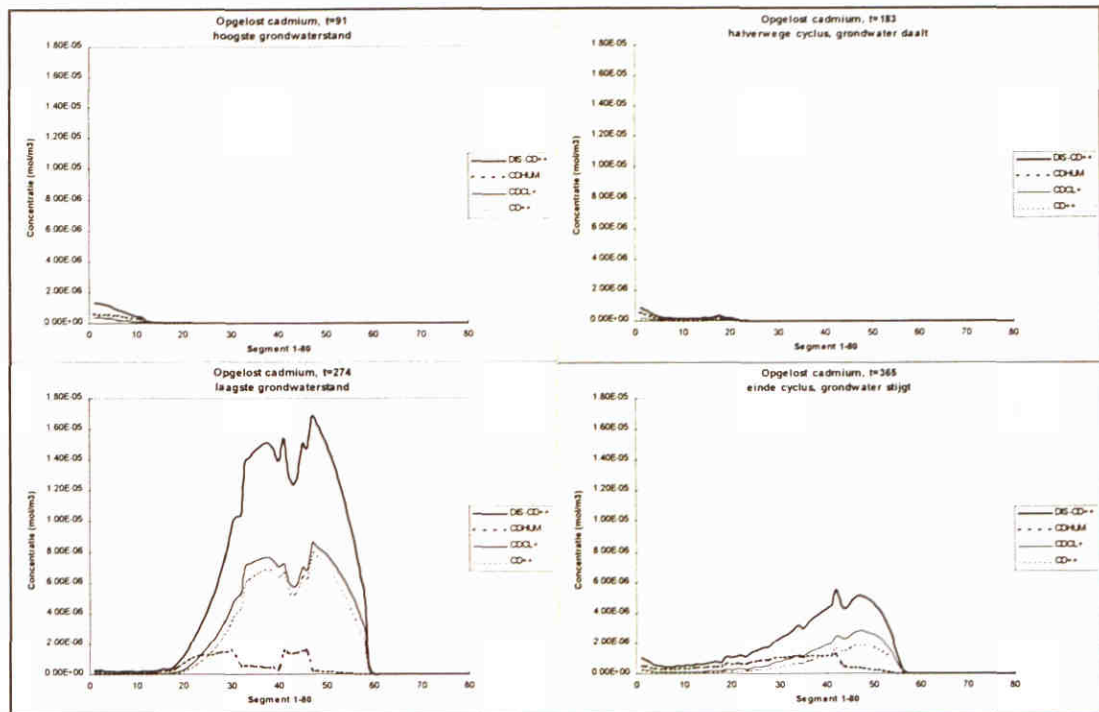
Het voorkomen van een gereduceerde zone in de onverzadigde zone heeft ook invloed op de (im)mobilisatie van de zware metalen. De stabiele speciaties van de zware metalen veranderen en er zullen meer metaalsulfiden gevormd worden. De oplosbaarheid van metaalsulfiden is voor de meeste metalen zeer gering en de zware metalen zullen dan ook geïmmobiliseerd worden. In de volgende figuur wordt de verdeling van de zware metalen over de verschillende vaste fasen en de concentratie (en speciatie) van de zware metalen in oplossing weergegeven.



Figuur 4.10, profiel vast cadmium

Toelichting:

- CDSS_S = vast cadmiumsulfide, niet-evenwichtsfractie
- CD_HYS = vast cadmium gecoprecipiteerd met ijzerhydroxide
- CDCEC = cadmium, gesorbeerd aan CEC



Figuur 4.11, profiel opgelost cadmium

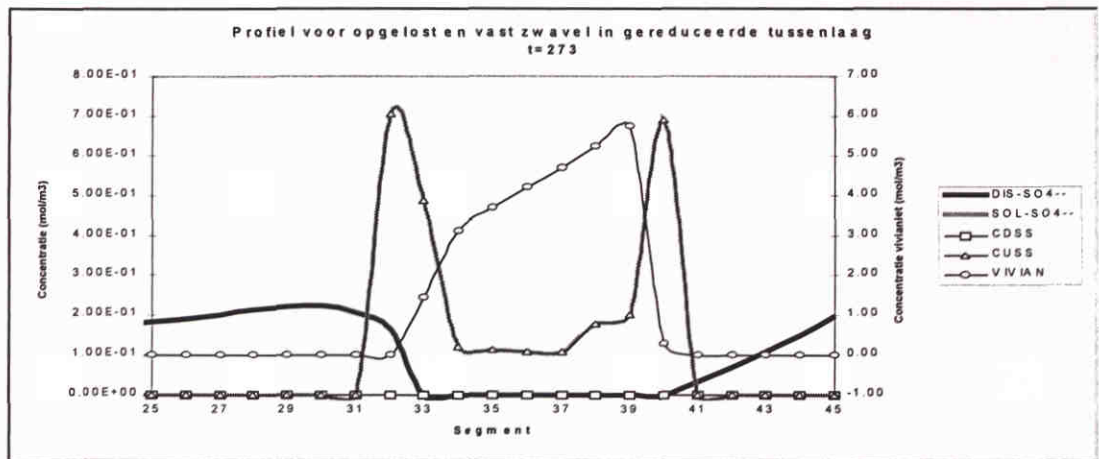
Toelichting:

- DIS_CD++ = totale opgeloste CD concentratie
- CDHUM = cadmium complex met opgelost organisch materiaal
- CDCL+ = cadmiumchloridecomplex
- CD++ = vrij opgelost cadmium

Het opgelost cadmiumprofiel zoals in figuur 4.11 voor dag 274 gepresenteerd is wijkt sterk af van wat verwacht werd. Er vindt namelijk mobilisatie van cadmium plaats in de gereduceerde tussenzone (de vivianietzone in de segmenten 32 tot en met 40, zie ook figuur 4.5 en 4.6). In een gereduceerde zone werd verwacht dat cadmium geïmmobiliseerd zou worden omdat gereduceerd cadmium zeer slecht oplosbaar is en neerslaat als cadmiumsulfide.

De verhoging van de cadmiumconcentratie in oplossing kan verklaard worden door het oplossen van ijzerhydroxide, waarbij het gecoprecipiteerd cadmium in oplossing komt. Verwacht zou worden dat onder gereduceerde omstandigheden het opgeloste cadmium neer zou slaan als cadmiumsulfide. Dat dit niet plaatsvindt wordt veroorzaakt door een gebrek aan sulfide in de gereduceerde tussenzone. Het optreden van een sulfidetekort is waarschijnlijk een modelmatige tekortkoming. Tevens heeft het niet beschouwen van S bij de afbraak van organisch materiaal voor een dergelijke anaerobe tussenlaag met weinig sulfaat/sulfide aanvoer waarschijnlijk ook een significante invloed. In een vervolgstudie worden beide processen geëvalueerd.

Ter illustratie van de sulfaatgradient en het neerslaan van kopersulfide zoals dit op dit moment in het model is opgenomen wordt in figuur 4.12 het concentratieprofiel van opgelost zwavel (zowel sulfaat als sulfide) en de vaste sulfide fasen (cadmiumsulfide en kopersulfide) voor de segmenten 35 tot 45 weergegeven op het tijdstip dat er een gereduceerde tussenzone aanwezig is (t = 274 dagen).



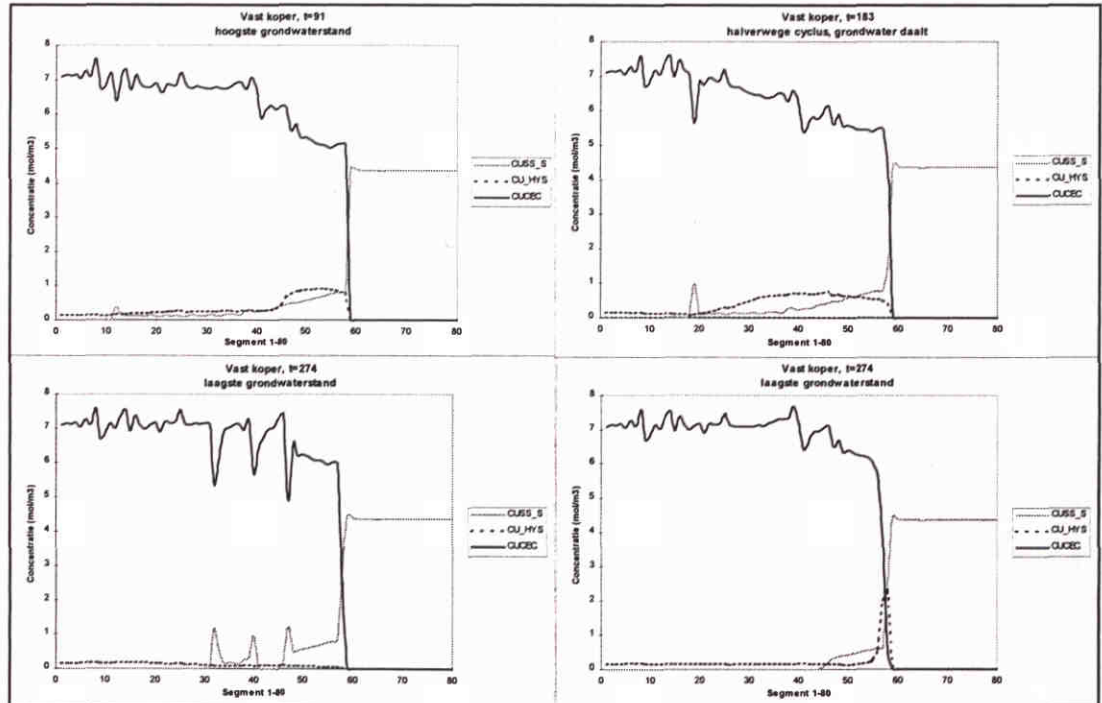
Figuur 4.12, Opgelost en vast zwavel in gereduceerde tussenlaag op t=274

Toelichting:

- DIS-SO4-- = totaal opgelost S
- SOL-SO4 = totaal vast S
- CDSS = vast cadmiumsulfide, niet-evenwichtsfractie
- CUSS = vast kopersulfide, niet-evenwichtsfractie
- VIVIAN = evenwichtsfractie vivianiet

De vivianietconcentratie is als referentie in de plot opgenomen op de tweede y as. Merk op dat de totale vaste sulfideconcentratie gelijk is aan de kopersulfideconcentratie.

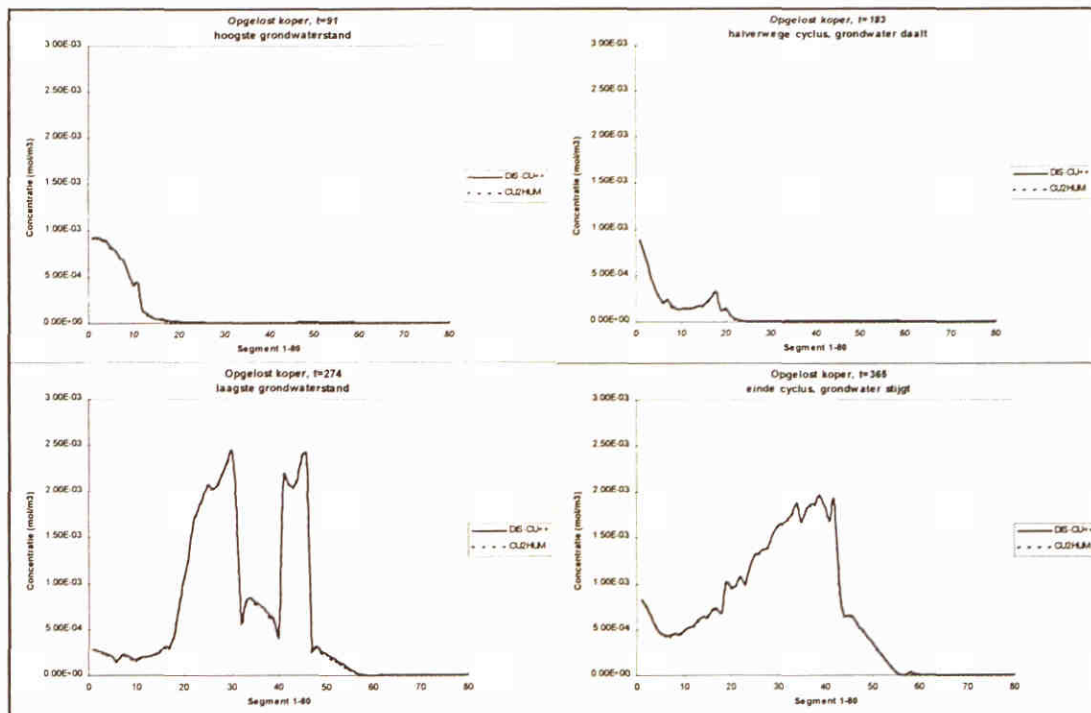
De opgeloste en vaste stof concentraties voor de overige metalen staan in de figuren 4.13 tot en met 4.18.



Figuur 4.13, profiel vast koper

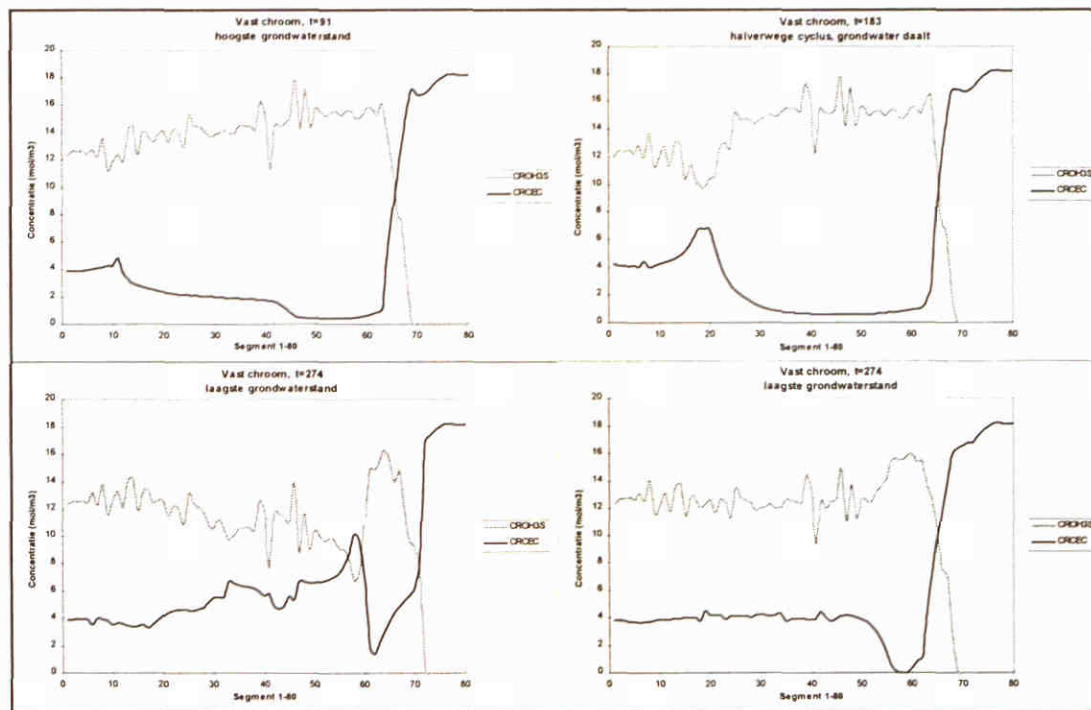
Toelichting:

- CUSS_S = vast kopersulfide, niet-evenwichtsfractie
- CU_HYS = vast koper gecoprecipiteerd met ijzerhydroxide
- CUCEC = koper, gesorbeerd aan CEC



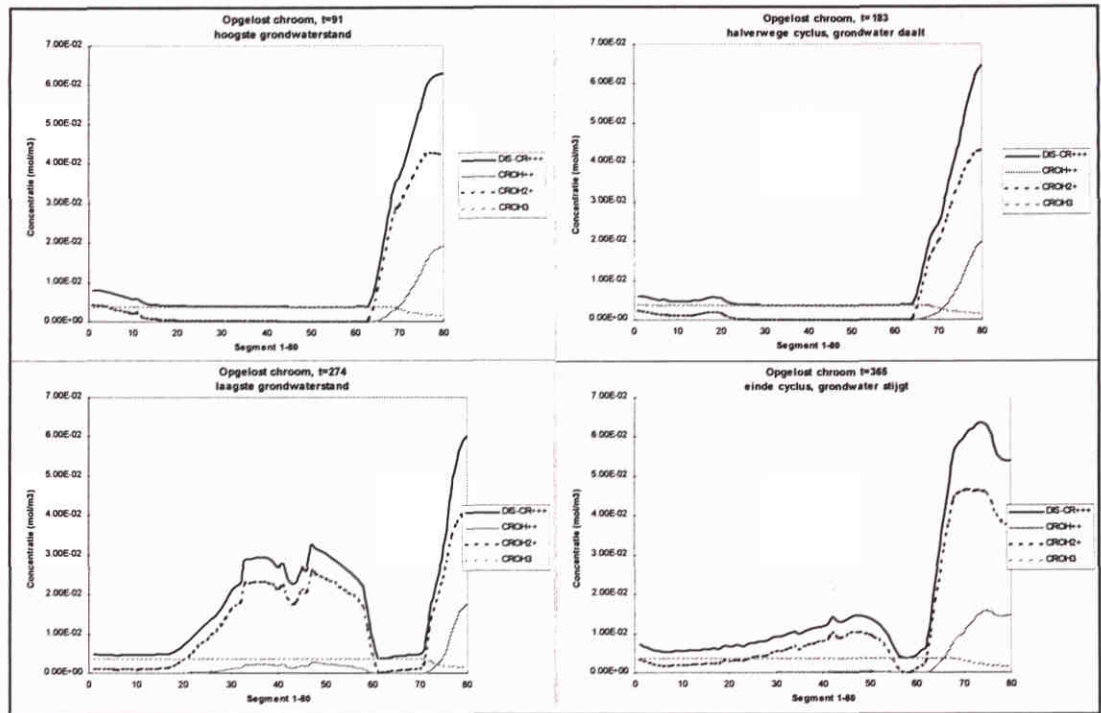
Figuur 4.14, profiel opgelost koper

Toelichting:
 DIS-CU++ = totaal opgelost koper
 CU2HUM = koper complex met opgelost organisch materiaal



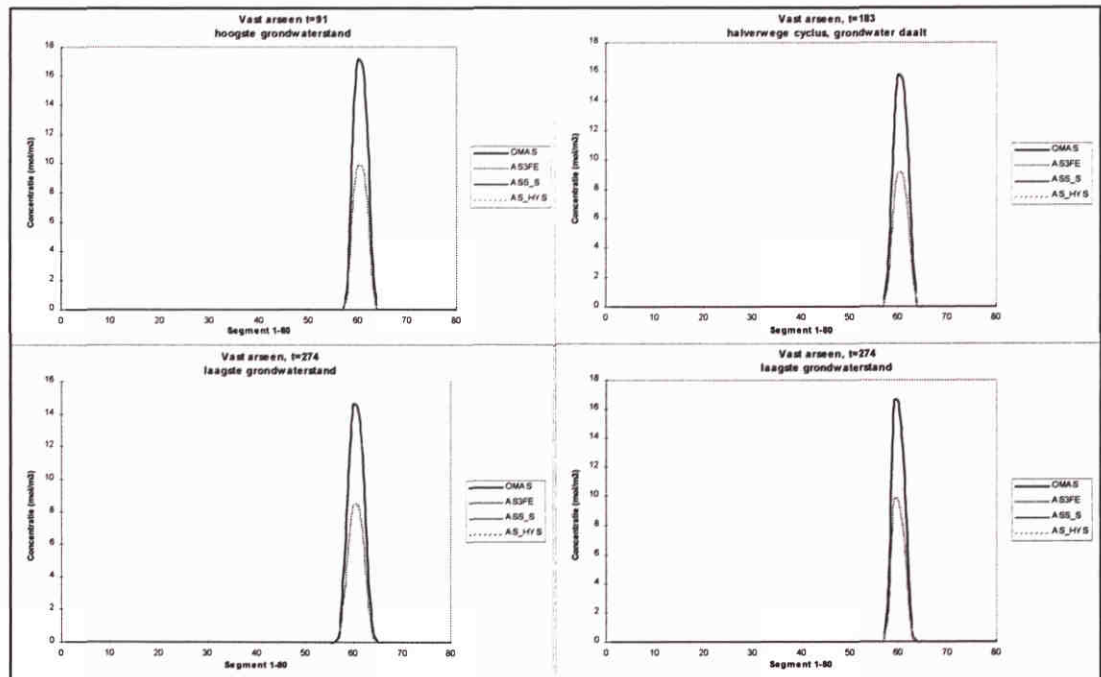
Figuur 4.15, profiel vast chroom

Toelichting:
 CROH3S = chroomhydroxide, niet-evenwichtsfractie
 CRCEC = chroom, gesorbeerd aan CEC



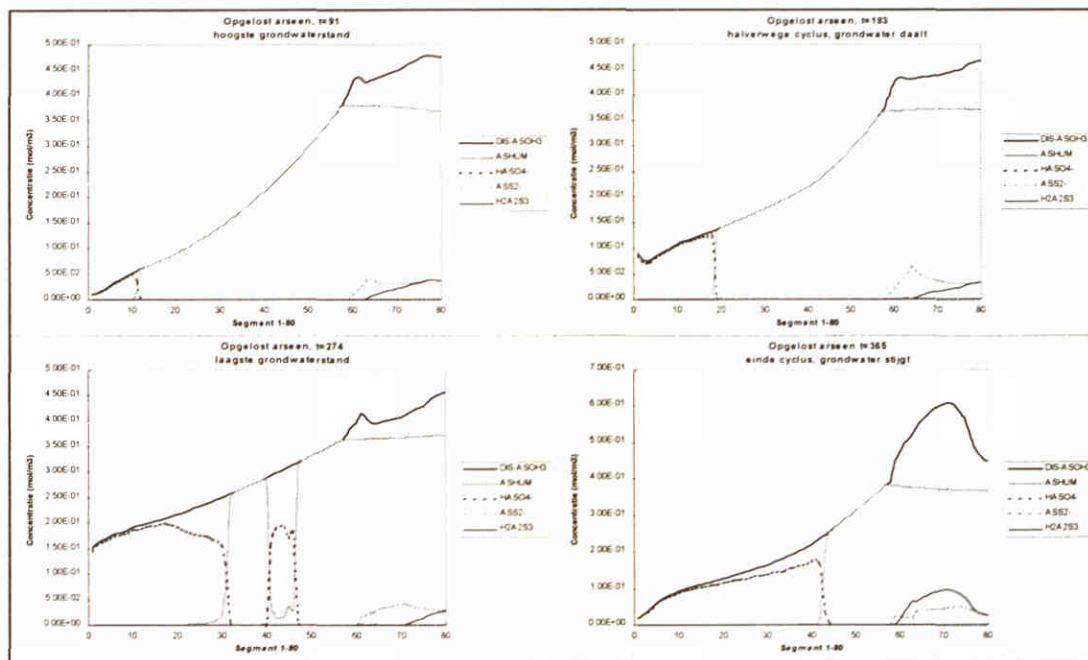
Figuur 4.16, profiel opgelost chroom

- Toelichting:
 DIS-CR+++ = totaal opgelost chroom
 CROH++ = opgelost chroomhydroxide
 CROH2 + = opgelost chroom(2)hydroxide
 CROH3 = opgelost chroom(3)hydroxide



Figuur 4.17, profiel vast arsen

- Toelichting:
 OMAS = aan organisch materiaal gesorbeerd arsen (vast)
 AS3FE = aan ijzerhydroxide gesorbeerd arsen
 ASS_S = vast arsensulfide, niet-evenwichtsfractie
 AS_HYS = vast arsen gecoprecipiteerd met ijzerhydroxide



Figuur 4.18. profiel opgelost arseen

Toelichting:

- DIS-ASOH3 = totaal opgelost arseen
- ASHUM = arseen complex met opgelost organisch materiaal
- HASO4- = opgelost arseenoxide ($HAsO_4^-$)
- ASS2- = opgelost arseensulfide (AsS_2^-)
- H2A2S3 = opgelost arseensulfide ($H_2As_2S_3$)

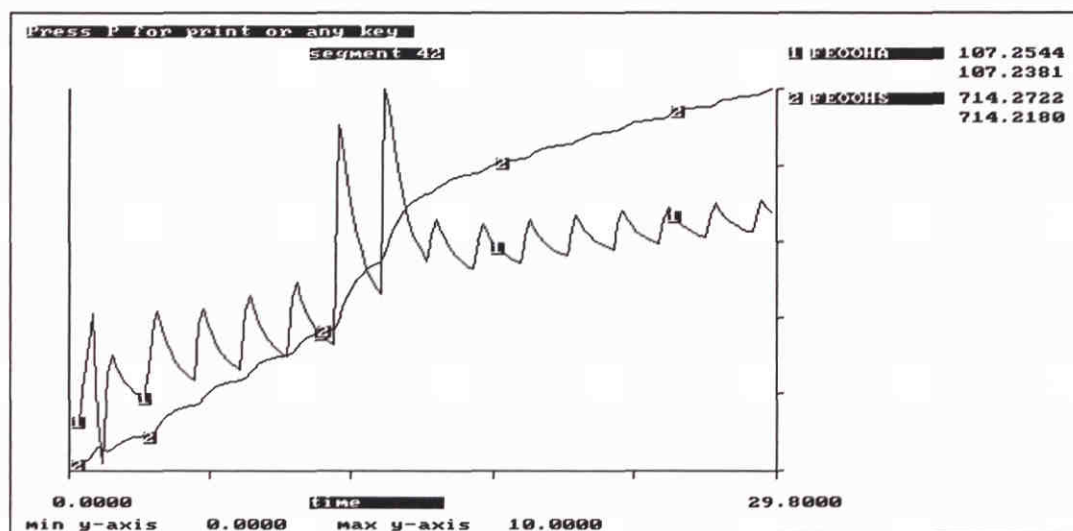
4.6.2 Resultaten analyse model korte grondwatercyclus

Als begin van de grondwatercyclus wordt aangenomen dat de grondwaterstand de gemiddelde waarde tussen de minimale en maximale grondwaterstand heeft en dat het grondwater stijgt. Dit komt overeen met de grondwaterstand in de herfst, waarbij ¼ cyclus later de maximale grondwaterstand wordt bereikt (in de winter). Met behulp van de uitvoer van de modelberekening na afloop van een periode van 10 jaar is een nieuwe berekening uitgevoerd voor de situatie dat de grondwaterstand snel fluctueert. De berekening van 10 jaar diende om het systeem in dynamisch evenwicht met de bodemsamenstelling en de randvoorwaarden te laten komen.

Er zijn een drietal berekeningen uitgevoerd voor een periode van 30 dagen (15 cycli) met een grondwaterstandfluctuatie van 6 cm (er is dus in totaal voor een periode van 90 dagen gerekend). Aan het einde van de derde berekening (dag 90) lijkt het systeem redelijk in evenwicht met de nieuwe grondwatercyclus. Voor de grondwatercyclus van met een periode van twee dagen en een amplitude van 6 cm geldt dat de gereduceerde zone iets opschuift naar boven in de bodem (er vallen minder segmenten droog in de diepere delen van de bodem). Hoewel er ook een concentratietoename is waar te nemen voor ijzercarbonaat en ijzersulfide, is deze minimaal. In de nieuwe gereduceerde zone wordt met name vivianiet gevormd, een gevolg van het feit dat er te weinig sulfide aanwezig is en dat fosfaat vrijkomt bij de reductie van ijzerhydroxide.

Processnelheden

Door de snelle grondwaterstandfluctuatie is de traagheid van redoxprocessen mogelijk van belang door de veel kortere tijdschaal waarop grondwaterspiegelveranderingen plaatsvinden. Om dit te controleren wordt het verloop van de ijzerhydroxidefractie gevolgd in een segment waar gedurende de korte grondwatercyclus afwisselend ijzerhydroxide wordt gevormd en afgebroken (figuur 4.19). Het verloop wordt gevolgd voor de eerste periode van 30 dagen na de 10 jaar berekening met een jaarcyclus voor de grondwaterstandverandering.



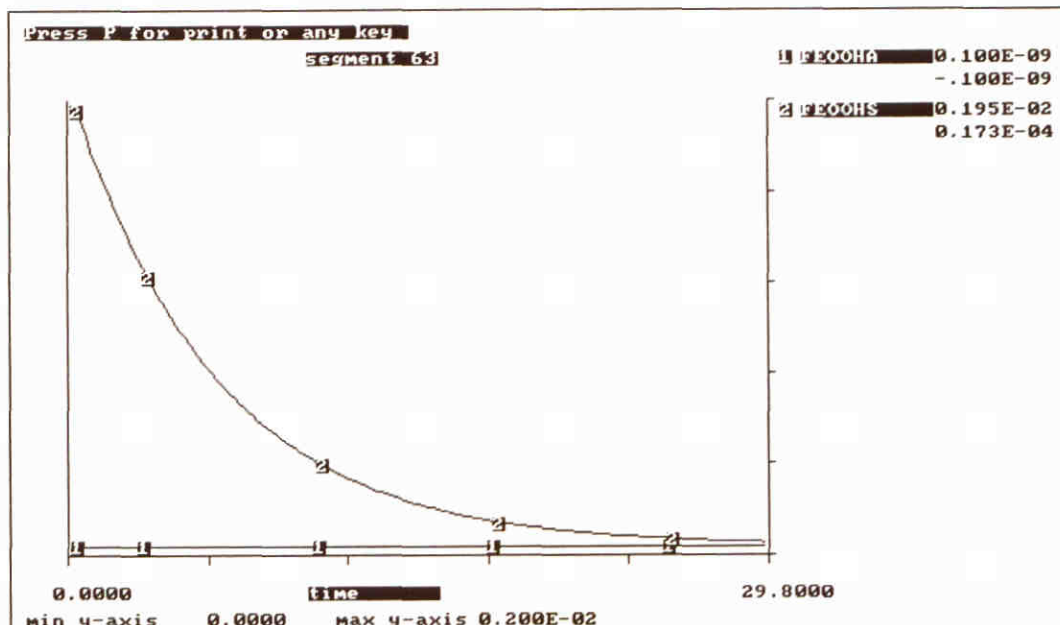
Figuur 4.19, verloop ijzerhydroxideconcentratie in segment 42 (dag 1-30)

Toelichting:

FEOOHA = ijzerhydroxide, evenwichtsfractie

FEOOHS = ijzerhydroxide, niet-evenwichtsfractie

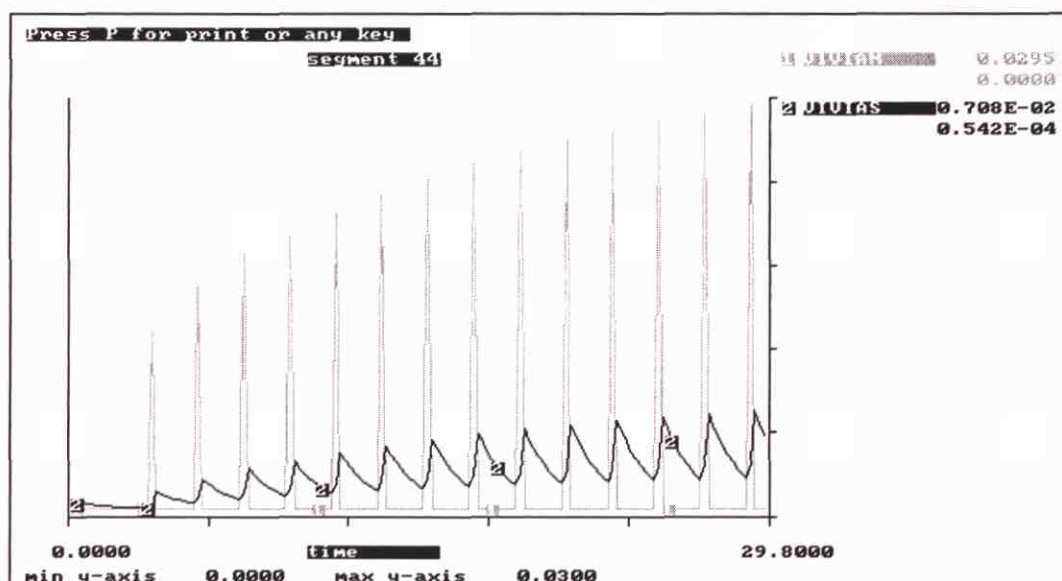
De concentratie van de in de evenwichts- en de niet-evenwichtsfracties gaan uit elkaar lopen. Echter, langzame reactiekinetiek heeft pas een effect indien de evenwichtsfractie wordt uitgeput, zodat nalevering vanuit de niet-evenwichtsfractie maatgevend wordt. In segment 42 is er nooit sprake van uitputting van de evenwichtsfractie. In een dieper segment, segment 63, wordt ijzerhydroxide alleen afgebroken als gevolg van de verschuiving van de gereduceerde zone. (Segment 63 viel gedurende de grondwaterjaarcyclus een aantal dagen droog, terwijl het in de tweedaagse grondwatercyclus altijd verzadigd is.)



Figuur 4.20, verloop ijzerhydroxideconcentratie in segment 63 (dag 1-30)

Uit figuur 4.20 blijkt dat de volledig verlopende reductie van ijzerhydroxide bepaald wordt door langzame reactiekinetiek. De evenwichtsfractie van ijzerhydroxide is altijd gelijk aan nul, wat betekent dat deze elke tijdstap volledig wordt uitgeput. Langzame reactiekinetiek is dus van belang voor de snelheid waarmee het systeem met de nieuwe grondwatercyclus in evenwicht komt. Dit geldt voor grootschalige veranderingen. In de praktijk is trage reductie van ijzerhydroxide niet van belang. Immers in de zone waarin de cyclische veranderingen plaatsvinden vindt nooit uitputting van de evenwichtsfractie van ijzerhydroxide plaats. Andere processen zijn sturend voor de reductiesnelheid, namelijk de afbraak van organisch materiaal en de indringing van zuurstof.

Het is daarom ook van belang na te gaan of er een andere macro-minerale vaste fase is waarvan de vorming of uitputting wel gerelateerd is aan de grondwatercyclus en waarvan de aanwezigheid een potentieel grote invloed heeft op het gedrag van de zware metalen. Vivianiet voldoet aan deze voorwaarde. De vorming of uitputting van vivianiet is van invloed op de redoxpotentiaal en bepaald het geoxideerd of gereduceerd zijn van een segment indien er geen andere gereduceerde fasen aanwezig zijn. In figuur 4.21 wordt de zowel de evenwichts als niet-evenwichtsfractie van vivianiet weergegeven voor segment 44. Segment 44 is altijd verzadigd, maar krijgt bij een dalende grondwaterstand zuurstofhoudend water aangevoerd, waardoor toch oxidatie op kan treden.

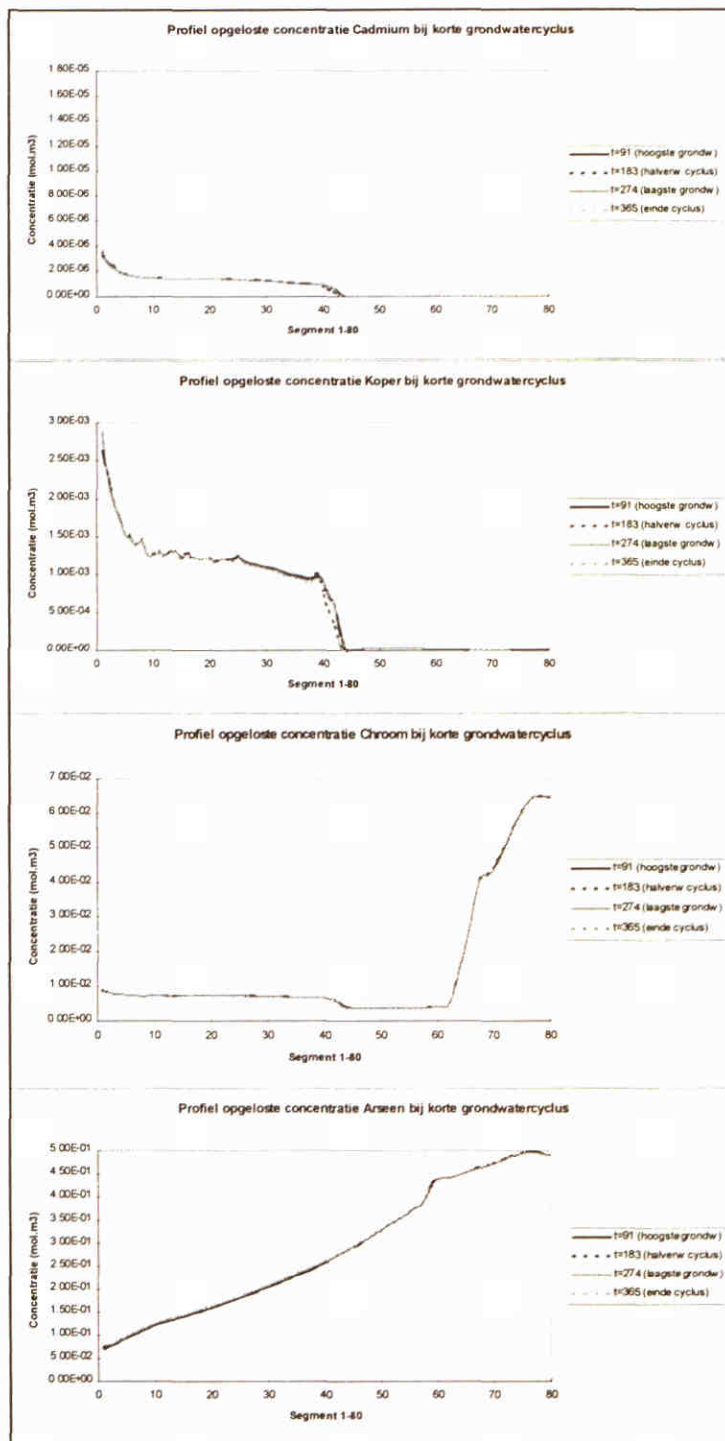


Figuur 4.21, verloop vivianietconcentratie in segment 44 (dag 1-30)

De concentratiepieken van evenwichtsvivianiet worden veroorzaakt door de vorming van vivianiet onder reducerende omstandigheden. Het gevormde vivianiet wordt in de tijdstap na vorming bijna geheel (99,9%) overgebracht naar de langzame fractie. Wanneer de vivianietconcentratie in segment 44 wordt gevolgd, kan geconstateerd worden dat de afbraak van vivianiet kinetisch bepaald wordt. De concentratie in de evenwichtsfractie blijft nul, terwijl de concentratie in de langzame fractie langzaam terugloopt. Het feit dat de niet-evenwichtsfractie van vivianiet gedurende meerdere cycli een enigszins stijgende lijn vertoont, betekent dat langzame reactiekinetiek zorgt voor een beperkte oxidatie van vivianiet, waardoor de vivianietconcentratie op kan lopen.

(Im)mobilisatie metalen

Om het effect van de korte grondwatercyclus op de mobilisatie van zware metalen te beoordelen wordt voor één grondwatercyclus de totale opgeloste concentratie weergegeven in figuur 4.22 (dus geen opsplitsing in vrij opgelost, complexen en HUM gebonden zoals in de figuur 4.10 tot en met 4.17). Als cyclus wordt de laatst berekende cyclus genomen (88 tot 90 dagen korte grondwatercyclus). Dit om te verzekeren dat het model zo goed mogelijk gestabiliseerd is. Het verticaal profiel van de opgeloste metaalconcentratie wordt op een viertal tijdstippen gedurende de cyclus weergegeven.



Figuur 4.22, opgeloste concentratie van metalen bij korte grondwatercyclus

Uit figuur 4.22 komt naar voren dat een snel wisselende grondwaterstand ertoe leidt, dat gedurende een periode onvoldoende gereduceerd of geoxideerd wordt om tot een significante verschuiving van het redoxfront binnen een tijdschaal van twee dagen te leiden. De concentraties van de opgeloste zware metalen veranderen gedurende de korte cyclus dan ook nauwelijks.

Korte grondwatercyclus met aangepaste langzame reactiekinetiek

Een mogelijke oorzaak van het niet optreden van significante verschuivingen gedurende de cyclus kan gelegen zijn in een te grote evenwichtsfractie voor de minerale fasen. Er is dan ook een extra berekening uitgevoerd waarbij de evenwichtsfractie verder is verkleind. Dit is echter alleen mogelijk indien de halfwaardetijd wordt verhoogd:

Hydroxiden:

$$k_1 = 0.05 \quad (90\% \text{ omgezet in 45 dagen})$$

$$k_2 = 0.999$$

Niet-evenwichtsfractie = 95%

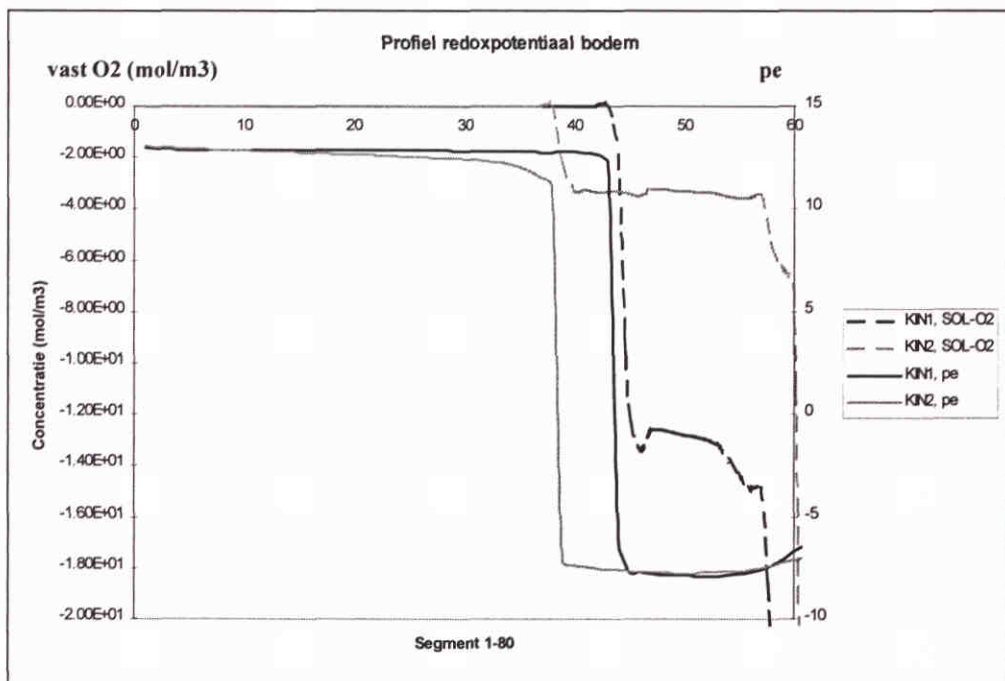
Sulfiden en vivianiet:

$$k_1 = 0.1 \quad (90\% \text{ omgezet in 22 dagen})$$

$$k_2 = 0.999$$

Niet-evenwichtsfractie = 90%

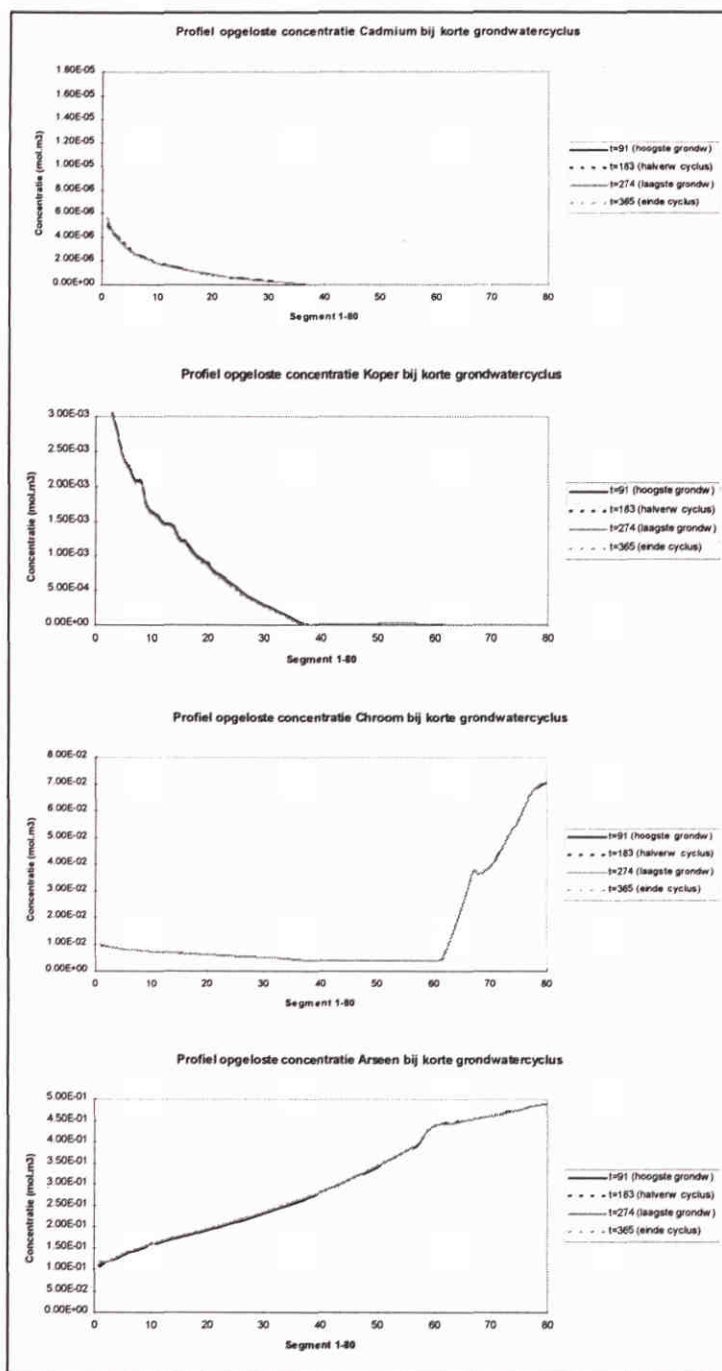
Om de effecten van de kleinere evenwichtsfractie en de langere tijdschaal voor reactiekinetiek in beeld te brengen voor de redoxpotentiaal in de bodem wordt het modelresultaat voor de pe en het totale reducerend vermogen van het systeem (sol O₂) na 90 dagen weergegeven voor zowel "hoge" processnelheden (KIN1) als voor "lage" processnelheden (KIN2).



Figuur 4.23, redoxpotentiaal bodem bij verschillende niet-evenwichtsfracties

Met kleinere evenwichtsfracties en afgenomen reactiesnelheden verschuift het redoxfront naar boven in de bodem (de gereduceerde zone neemt toe). De ligging van de overgang oxisch/anoxisch wordt dus beïnvloed door langzame reactiekinetiek, waarbij het vooral van belang is dat een afname van de k_1 ervoor zorgt dat de hoeveelheid gereduceerde fase welke per tijdseenheid omgezet kan worden beperkt blijft. Hierdoor blijven gereduceerde verbindingen langer in een bodemlaag aanwezig en kan het redoxfront naar boven in de bodem opschuiven (het niet gebruikte zuurstof in een laag wordt bij transport in een volgende laag omgezet).

De verschuiving van het redoxfront heeft ook gevolgen voor de zware metalen. In figuur 4.24 wordt de opgeloste concentratie voor de tweedaagse grondwatercyclus weergegeven. Zo blijken de profielen van arseen en chroom niet gevoelig voor de opgelegde processnelheden. De gehalten van cadmium en koper variëren niet binnen de periode van de cyclus. Wel verandert het profiel ten opzichte van de simulatie bij "hoge" processnelheden (vergelijk figuur 4.22). Er is sprake van toegenomen immobilisatie. Bedacht moet echter worden, dat de gekozen lage snelheden zich in werkelijkheid waarschijnlijk niet kunnen voordoen.



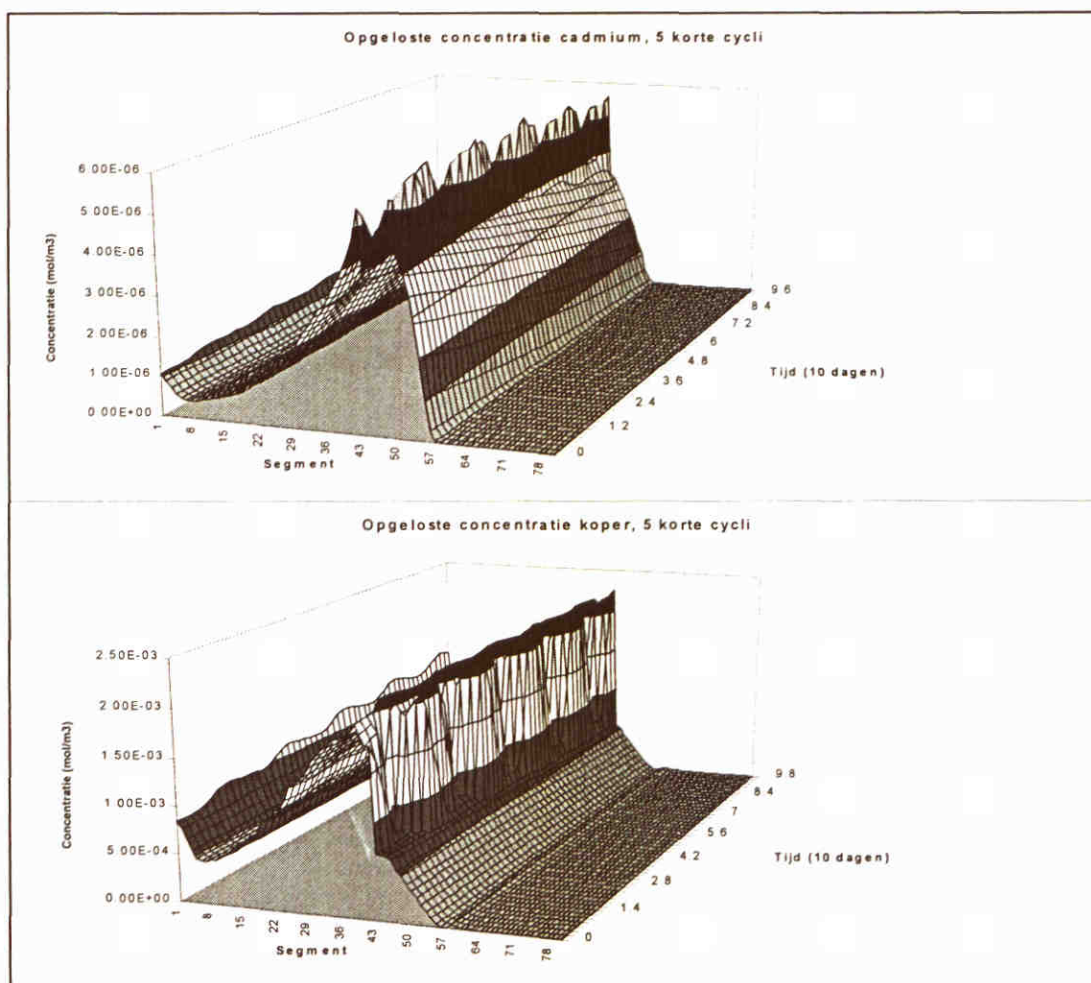
Figuur 4.24 opgeloste concentraties bij korte grondwatercyclus en kleinere evenwichtsfractie/langere tijdschaal reactiekinetiek

Interactie korte en lange termijn grondwaterstandfluctuaties

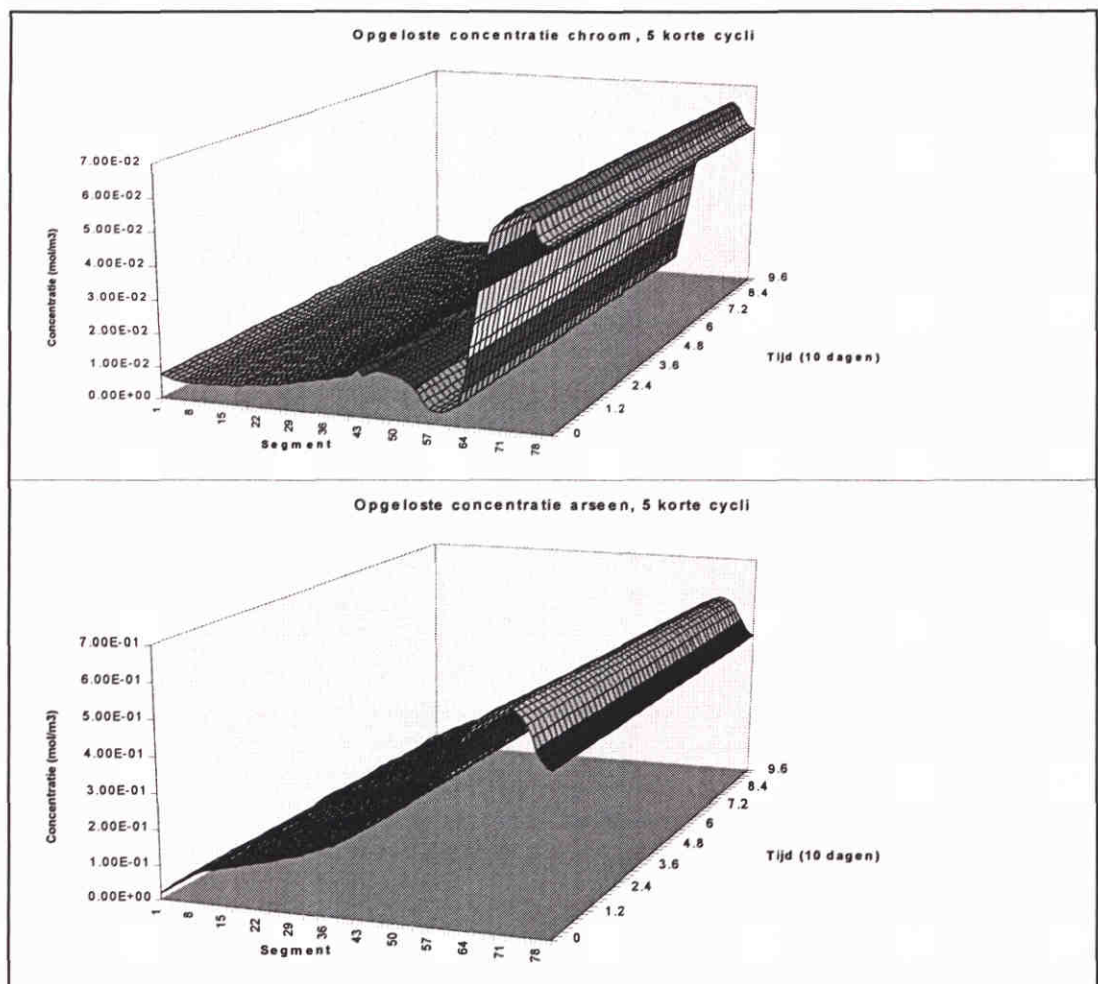
Behalve het concentratieprofiel na 45 korte cycli (bodem min of meer in nieuw dynamisch evenwicht met grondwaterstandfluctuatie) is het ook van belang het concentratieprofiel te volgen gedurende de eerste perioden na de omschakeling op de korte cyclus. Dit om het eventueel optreden van kortstondig hoge piekconcentraties waar te kunnen nemen, indien er een snelle daling of rijzing van de grondwaterspiegel plaatsvindt. In de figuur 4.25 en 4.26 wordt daarom het concentratieverloop van de zware metalen voor de eerste 5 korte grondwatercycli weergegeven.

Voor de langzame reactanten worden de oorspronkelijke snelheden gebruikt, dat wil zeggen:

- k_1 ijzerhydroxide = 0,15
- k_1 sulfiden en vivianiet = 0,68



Figuur 4.25, Concentratieverloop cadmium en koper voor 5 korte cycli



Figuur 4.26, Opgeloste concentratie voor chroom en arseen, 5 korte cycli

Uit figuur 4.25 en 4.26 valt af te leiden dat de verschuiving van de opgeloste concentratie van de zware metalen bij de overgang van een jaarcyclus naar een korte tweedaagse cyclus geleidelijk gaat. Er treedt voor geen van de zware metalen een kortstondige piekconcentratie op. Hoewel de uitgevoerde berekening een eerste verkenning is, is de voorlopige conclusie dat snelle grondwaterstandsveranderingen van enkele centimeters, welke boven op de jaarlijkse grondwatercyclus plaatsvinden, nauwelijks tot concentratie-effecten leiden.

4.7 Discussie en conclusies

Inleiding

De discussie en conclusies worden nader onderverdeeld. Er wordt onderscheid gemaakt in:

- de evaluatie van het model;
- de interpretatie van de modelresultaten
- de gevolgen van de modelresultaten voor de biologische beschikbaarheid
- samenvatting op hoofdpunten

Hierbij moet in het oog gehouden worden dat centraal stond in deze modelstudie het beoordelen of (snelle) grondwaterstandveranderingen in combinatie met langzame reactiekinetiek (im)mobilisatie van zware metalen tot gevolg heeft. Behalve dat deze vraag als focus dient voor de evaluatie van de modelopzet en de interpretatie van de modeldata, geeft dit ook richting aan de discussie en conclusies van de overige onderdelen (biologische beschikbaarheid en plaats chemisch modelinstrumentarium). Voor de biologische beschikbaarheid geldt dat de discussie zich niet richt op de evaluatie van de door het model voorspelde absolute concentraties, maar op het voorkomen van zones met verhoogde concentraties. Voor het beslissingsondersteunend instrumentarium zal met name worden ingegaan op de mogelijkheden en beperkingen welke het chemisch modelinstrumentarium biedt.

4.7.1 Evaluatie model

Deze paragraaf richt zich op het beschouwen van de in het model opgenomen processen en de beschouwing van mogelijk relevante processen welke *niet* in het model opgenomen zijn. De twee processen welke in deze studie centraal staan zijn grondwaterstandsveranderingen in de tijd en langzame reactiekinetiek.

Variatie grondwaterstand in de tijd

Op dit moment wordt voor de grondwaterstand variatie een simpel ééndimensionaal model gebruikt. De sterke kanten van de huidige modelbenadering zijn:

- eenvoudige, snel aan te passen schematisatie en eenvoudige invoer parameters;
- de aanvoer van regenwater met daarin opgeloste stoffen (op deze manier kan in de toplaag van de bodem aanvoer van stoffen plaatsvinden, welke anders zouden uitputten door transport);
- evaporatie in toplaag (tijdens droge perioden is omgekeerd transport mogelijk);
- mogelijkheid om “door te starten” na wisseling van cyclustijd (op deze manier is het mogelijk om korte termijn effecten waar te nemen in een systeem dat in evenwicht is met een lange termijn (vaak jaar) cyclus).

Het grootste bezwaar van het model is dat er geen zijdelings transport mogelijk is. Hierdoor blijft de toepasbaarheid beperkt tot een bodem welke nauwelijks grondwaterstroming kent. Om verticaal transport te kunnen beschouwen moet meerdimensionaal geschematiseerd worden. Met de huidige chemische complexiteit en fijne laagschematisatie vraagt dit echter veel rekentijd.

Geconcludeerd kan worden dat het huidige ééndimensionale model voor wat betreft stoftransport goed voldoet voor bodems met een geringe grondwaterstroming. Indien er wel duidelijke grondwaterstroming plaatsvindt moet het model worden uitgebreid tot twee dimensies. Vooruitlopend op de chemische modevaluatie moet geconstateerd worden dat de huidige ééndimensionale modelopzet voor wat betreft de optredende chemische processen tekort schiet. In een vervolgonderzoek moet de mogelijkheid van bodem-inhomogeniteit, en daarmee meerdimensionale schematisatie, dan ook onderzocht worden.

Langzame reactiekinetiek

De op dit moment in het model opgenomen formulering voor langzame reactiekinetiek kent twee nadelen:

- de vorming van vaste fasen is niet kinetisch belemmerd;
- de evenwichtsfractie van traag reagerende mineralen kent een zekere omvang, afhankelijk van de gekozen reactiesnelheden.

Met name dit laatste punt is vanuit theoretisch oogpunt een bezwaar. Dit kan tot gevolg hebben dat er altijd voldoende van de evenwichtsfractie aanwezig is om het effect van langzame reactiekinetiek (verdwijnen van een evenwichtsfase zodat een geoxideerd systeem gereduceerd kan raken en vice versa) niet tot uiting te laten komen. Dit probleem kan ten dele vermeden worden door de reactieconstante van de niet-evenwichtsfractie te verlagen (de tijdschaal waarop een mineraal oplost neemt dan echter ook toe). Met name voor vaste fasen welke in hoge concentratie in het systeem voorkomen (bijvoorbeeld ijzerhydroxide in geoxideerde zone) blijft de evenwichtsconcentratie echter in de meeste gevallen zodanig hoog dat er geen uitputting plaatsvindt.

Praktisch gezien heeft de aanwezigheid van een permanente evenwichtsfractie echter weinig gevolgen op de modelresultaten. Bij zeer langzame mineraalomzettingen is de evenwichtsfractie immers klein en snel uitgeput en bij snellere mineraalomzettingen wordt er per tijdseenheid altijd veel van de niet-evenwichtsfractie naar de evenwichtsfractie overgebracht. Bovendien wordt het modelgedrag momenteel gedomineerd door de uitwisseling van zuurstof tussen de bodematmosfeer en het poriewater. Dit blijkt het snelheidsbepalende proces voor omzetting van gereduceerde verbindingen. Mocht blijken dat de reeratiesnelheid veel hoger is dan tot nu toe aangenomen, dan kan langzame reactiekinetiek weer het snelheidsbepalende proces worden voor de oxidatie van gereduceerde verbindingen. Een belangrijke kanttekening is dat tot nu toe is aangenomen dat de gehele bodem uit kan wisselen met de bodematmosfeer. Indien er sprake is van een specifieke contactzone, dan speelt ook de diffusiesnelheid van zuurstof naar de bodemdelen welke niet met de bodematmosfeer in contact staan een belangrijke rol.

Geconcludeerd kan worden dat het modelconcept voor langzame reactiekinetiek voorlopig voldoet, en dat op dit moment de uitwisseling van zuurstof tussen de bodematmosfeer en het poriewater en de diffusiesnelheid van zuurstof de snelheidsbepalende processen zijn bij de oxidatie van gereduceerde verbindingen.

Overige trage modelprocessen, de chemische noodzaak voor beschouwen bodem-inhomogeniteit

Enkele belangrijke modelprocessen zijn:

- afbraak van organisch materiaal;
- vorming en afbraak DOC;
- reaeratie;
- kationbinding aan CEC;
- coprecipitatie;
- ontwikkeling bodematmosfeer.

Op dit moment voldoen de modelconcepten om voor de meeste van de bovengenoemde processen te beschrijven redelijk. De vorming en afbraak van DOC is op dit moment versimpeld door een constante DOC concentratie aan te nemen. Dit lijkt voorlopig voldoende, al moet eventueel wel de mogelijkheid worden onderzocht om DOC onder anaerobe omstandigheden om te zetten in een andere DOC fractie, met een andere bindingsconstante voor de zware metalen. Wel zijn er vraagtekens bij de kwantificering van een aantal processen (met name de reaeratie).

Een ander aandachtspunt is de reversibele kationbinding aan CEC. In de kationbinding aan CEC zit de invloed van een variërende ijzerhydroxideconcentratie niet verwerkt. Voor zware metalen is specifieke sorptie aan ijzerhydroxide een belangrijke component in de totale binding aan de vaste fase. Ook de invloed van het apart modelleren van sorptie aan ijzerhydroxide in plaats van een "overall" sorptieparameters zoals de CEC is zou moeten worden beschouwd.

Het model schiet wel tekort waar het de bodemgesteldheid betreft. In het huidige model wordt de bodem geschematiseerd door middel van homogene modellagen. Dit betekent dat bij contact met de bodematmosfeer de gehele modellaag meedoet aan uitwisseling en dan ook geoxideerd wordt. Het is echter aannemelijker dat de bodematmosfeer slecht aanwezig is in een beperkt deel van de bodem, de zogenaamde "bodemscheuren". In deze scheuren vindt uitwisseling met het poriewater plaats. Transport van zuurstof naar de verder van de bodematmosfeer verwijderde delen van de bodem vindt plaats door middel van diffusief transport. In de toekomst zal met deze inhomogeniteit rekening worden gehouden omdat:

- de snelheid en mate van de zuurstofindringing maatgevend is voor de oxidatie;
- mogelijk in het huidige model optredende artefacten (homogene bodemlagen) kunnen worden voorkomen.

4.7.2 Interpretatie modelresultaten

De interpretatie van de modelresultaten roept ook op het gebied van de macro-chemie een aantal vragen op. Er treden processen op welke voorafgaand aan de berekeningen niet waren voorzien. Zo was de vorming van een "tussenlaag" van vivianiet in de geoxideerde zone gedurende een gedeelte van het jaar niet voorzien. Hoewel het ontstaan van een dergelijke moeilijk te oxideren tussenlaag ten gevolge van transportverschijnselen theoretisch te verklaren valt, moet uit het vergelijken met veldgegevens blijken of dit in een uiterwaardebodem een veel voorkomende situatie is. Voorafgaand of aanvullend aan monitoring in het veld moet het modelinstrumentarium worden aangepast zodat bodem-inhomogeniteit beschouwd kan worden. Momenteel zijn de grootste knelpunten in het model de uitwisseling tussen de bodematmosfeer en het poriewater (reaeratie) en de manier waarop zuurstof in de bodem getransporteerd wordt (beide in relatie tot bodem-inhomogeniteiten).

Reaeratie

Voor de oxidatiesnelheid van gereduceerde verbindingen blijkt gedurende de jaarcyclus niet de langzame reactie-kinetiek, maar de reaeratiesnelheid maatgevend. Reaeratie is in het model het belangrijkste proces welke de ligging van het grensvlak geoxideerd/gereduceerd bepaalt. Reaeratie is de uitwisseling van zuurstof (en CO₂) tussen het poriewater en de bodematmosfeer. Uit berekeningen bleek dat zuurstofuitputting in de bodematmosfeer waarschijnlijk niet op zal treden, omdat de diffusieve flux van zuurstof uit de atmosfeer de bodem in, in de meeste gevallen voldoende hoog is. Slechts bij een uitwisselingsoppervlak tussen de atmosfeer en de bodem van minder dan 0,1% wordt diffusief transport te sterk belemmerd. De hoeveelheid zuurstof welke per tijdseenheid in het poriewater terecht komt, wordt dan ook bepaald door de uitwisseling tussen de bodematmosfeer en het poriewater.

In een laag waar een hoeveelheid gereduceerde vaste fase aanwezig is, wordt de oxidatie gedurende de jaarcyclus niet bepaald door langzame reactiekinetiek, maar door de beschikbare hoeveelheid zuurstof. De reaeratiesnelheid is daarmee de sturende parameter geworden voor de oxidatiesnelheid van gereduceerde verbindingen bij het droogvallen van de bodem. *Wegens het zeer grote belang van reaeratie op de oxidatie van gereduceerde verbindingen moet in een volgende fase een uitgebreide evaluatie plaatsvinden voor de processen welke de reaeratie in een onverzadigde bodem sturen.* Gedacht moet worden aan processen zoals conglomeraatvorming en de opsluiting van poriewater in deze conglomeraten, waardoor de opgelosten poriewaterfractie niet meer uit kan wisselen (verlaging reaeratiesnelheid), of juist de toename van het uitwisselingsoppervlak tussen het poriewater en de bodematmosfeer omdat poriewater als een film om de vaste deeltjes aanwezig kan zijn en daardoor een veel groter uitwisselingsoppervlak heeft (toename reaeratiesnelheid). Ook de opzet van een model met een in een deel van de bodem dat in contact staat met de bodematmosfeer (bijvoorbeeld door middel van scheuren) en een deel van de bodem dat niet rechtstreeks in contact staat met de bodematmosfeer valt hieronder.

De rol van sulfide

De beperkte aanvoer van sulfaat in het regenwater en de hoge mobiliteit van sulfaat in de geoxideerde zone leiden ertoe, dat er een sulfidetekort is in de gereduceerde tussenzone. Deze ontstaat gedurende een deel van de jaarcyclus in de zone met een wisselende grondwaterstand. Het sulfidetekort heeft tot gevolg, dat alleen de meest stabiele metaalsulfide gevormd kan worden (in het model is dit kopersulfide) en dat door reductie van ijzerhydroxide in deze zone de mobiliteit van de overige zware metalen toeneemt (deze kunnen niet neerslaan door gebrek aan sulfide).

In een vervolgstadium moet geëvalueerd worden of het optreden van een sulfidetekort een reëel optredend bodemproces is, of dat het beschouwen van bodem-inhomogeniteit en het vrijkomen van S bij de afbraak van organisch materiaal voor voldoende sulfide aanvoer kunnen zorgen.

Het gedrag van zware metalen (jaarcyclus)

De onzekerheden omtrent de macro-chemie en de kwantificering van reactiesnelheden, leiden ertoe dat de modelresultaten voor de zware metalen in eerste instantie indicatief zijn. Voor de jaarcyclus geldt dat er, afhankelijk van de grondwaterstand, een dynamische stratificatie van de vaste fasen plaatsvindt.

- Voor de zware metalen Cd en Cu (subgroep 1) geldt dat het algemene beeld is dat in de onverzadigde zone de kationbinding aan CEC domineert, terwijl in de verzadigde zone vast metaalsulfide de belangrijkste vorm is, waarin het zwaar metaal voorkomt. De opgeloste concentratie is het hoogst in de onverzadigde zone.
- Voor chroom geldt dat de opgeloste concentratie chroom toeneemt met de diepte. Dit betekent dus dat chroomhydroxide gereduceerd wordt. Het feit dat er een opgelost concentratieprofiel ontstaat en zich nog geen duidelijke inspoelings- en uitspoelingslaag heeft ontwikkeld voor vast chroom betekent dat het model nog niet in evenwicht was voor chroom na de berekeningsperiode van 10 jaar.
- Arseen wordt met name in de onverzadigde zone sterk gebonden aan ijzer en organisch materiaal. De opgeloste arseen concentratie neemt dan ook toe in de verzadigde zone. Deze trend wordt ook in de jaarcyclus teruggevonden.
- Algemeen geldt dat zich voor de meeste zware metalen een concentratieprofiel in oplossing ontwikkelt. Dit houdt in dat er een concentratiegradiënt aanwezig is en dat er diffusief transport van zware metalen plaatsvindt. Zware metalen worden dus in sommige modellen gemobiliseerd en in andere weer neergeslagen. In de loop van de tijd ontwikkelt zich een bodemprofiel waarbij zware metalen accumuleren in specifieke lagen. Wegens de relatief lage concentraties in oplossing in vergelijking met de vaste stof concentratie is de tijdschaal waarover dit plaatsvindt zeer lang.

Voor de meeste zware metalen geldt dat het concentratieprofiel tijdens de laagste grondwaterstand een afwijkend patroon vertoont. Dit wordt mede veroorzaakt door de al eerder besproken aanwezigheid van een gereduceerde zone met vivianiet in de onverzadigde zone. De langzame oxidatie van deze gereduceerde zone zorgt voor een piek in de opgeloste concentratie in de overzadigde zone voor cadmium en koper.

Het gedrag van zware metalen (tweedaagse cyclus)

De korte, tweedaagse cyclus leidt tot een verschuiving van de ligging van het grensvlak geoxideerd/gereduceerd. Binnen de tweedaagse cyclus zijn er nauwelijks verschuivingen in de opgeloste concentratie waar te nemen (hoge of lage grondwaterstand maakt weinig verschil).

Voor cadmium en koper geldt dat de opgeloste concentratie in de toplaag van de bodem toeneemt. De opgeloste concentratie is in het resterende deel van de geoxideerde bodem min of meer constant. De hogere concentratie in de toplaag van de bodem kan verklaard worden door evaporatie. Dit wordt bevestigd wanneer de chlorideconcentratie beschouwd wordt. Deze is in de toplaag van de bodem een factor twee hoger dan de randconcentratie. Evaporatie resulteert dus in de accumulatie van specifieke zware metalen in de toplaag. Evaporatie treed alleen op gedurende de zomer. Jaargemiddeld is er een neerslagoverschot.

Voor chroom en arseen geldt, dat er nauwelijks verschuivingen in de opgeloste concentratie plaatsvinden gedurende de korte cyclus.

4.7.3 Gevolgen voor biologische beschikbaarheid

Jaarcyclus

Wanneer de opgeloste concentratie van de zware metalen gedurende de jaarcyclus beschouwd wordt, zijn er significante verschillen gedurende de verschillende seizoenen. Niet alleen de totale opgeloste concentratie kan verschillen, ook de vorm waarin het zware metaal opgelost voorkomt kan verschuiven. Dit heeft invloed op de biologische beschikbaarheid. De biologische beschikbaarheid bij een gelijkblijvende opgeloste concentratie kan verschillen, afhankelijk van de mate waarin een zwaar metaal gecomplexeed wordt. Voor de gemodelleerde zware metalen geldt dat gedurende de grondwatercyclus er wel verschuivingen in de complexatie van de zware metalen plaatsvinden, maar dat deze verschuivingen voor de meeste zware metalen gering zijn. Arseen vormt de uitzondering.

Voor de zware metalen uit subgroep 1 (cadmium en koper) geldt, dat de concentratie in oplossing het hoogst is wanneer de grondwaterstand het laagst is. Gedurende de tweede helft van de cyclus (langzaam stijgende grondwaterstand) neemt de opgeloste concentratie weer langzaam af. Een lage grondwaterstand komt voor gedurende de zomermaanden. De biologische beschikbaarheid van cadmium en koper is het hoogst gedurende de zomermaanden en neemt langzaam af richting herfst en winter. De laagste opgeloste concentraties komen voor gedurende de winter en het voorjaar (gemiddeld hoge grondwaterstand).

Ook voor chroom (subgroep 2) en arseen (subgroep 3) geldt, dat de opgeloste concentratie gedurende de jaarcyclus het hoogst is voor de zomerperiode en afneemt voor de winter en het voorjaar. Voor chroom wordt de verhoogde opgeloste concentratie gedurende de zomermaanden met een lage grondwaterstand voor een belangrijk deel veroorzaakt door de gereduceerde vivianiet zone in de onverzadigde zone. Voor arseen geldt dat evaporatie gedurende de zomermaanden voor omgekeerd transport zorgt, waardoor de opgeloste concentratie in de toplaag van de bodem toeneemt ten opzichte van de wintersituatie.

Voor alle beschouwde metalen en voor arseen geldt dat gedurende de zomermaanden met de laagste grondwaterstand de opgeloste concentraties het hoogst zijn. Evaporatie zorgt voor alle zware metalen voor een verhoogde concentratie in de toplaag van de bodem. Voor de metalen is het effect echter gering.

Tweedaagse cyclus

De variatie in de opgeloste concentratie gedurende de tweedaagse grondwatercyclus zoals deze wordt waargenomen voor de jaarcyclus ontbreekt. De hoge piekconcentraties in het profiel komen niet meer voor. Wel is de concentratie in de toplaag van de bodem voor de zware metalen uit subgroep 1 (cadmium en koper) hoger. De verhoogde concentraties gelden voor de bovenste 10 cm van de bodem. Omdat de biologische activiteit in de bovenlaag van de bodem vaak het hoogst is, kan dit ecotoxicologische gevolgen hebben. Voor de metalen uit subgroep 2 en 3 (chroom en arseen) zijn de verschuivingen in de toplaag van de bodem gering. Door de verhoogde ligging van het grensvlak aerob/anaerob in het bodemprofiel neemt de opgeloste concentratie in de onverzadigde zone enigszins toe.

4.7.4 Samenvatting op hoofdpunten

Het model dat ontwikkeld is voor de evaluatie van het optreden van (im)mobilisatie van zware metalen en de verspreiding van zware metalen onder invloed van wisselende grondwaterstanden in uiterwaardenbodems voldoet in grote lijnen voor een eerste verkenning van de mobilisatie in een bodem waar nauwelijks horizontale grondwaterstroming plaatsvindt. Voor het voorspellen van mobilisatie-effecten in een bodem waar wel grondwaterstroming plaatsvindt moet een meerdimensionaalmodel worden ontwikkeld. Toepassing van het model heeft echter een aantal tekortkomingen, onzekerheden en kennisgebreken aan het licht gebracht.

De belangrijkste aandachtspunten voor een verdere evaluatie van het huidige ééndimensionale model in een vervolgonderzoek zijn:

- Reaeratiesnelheid en bodem-inhomogeniteit: Dit lijken de belangrijkste sturende factoren te zijn bij de oxidatie van gereduceerde verbindingen in een droogvallende bodem.
- Langzame reactiekinetiek: In de huidige modelopzet is altijd een evenwichtsfractie van de traag reagerende vaste fase aanwezig. Hoewel dit conceptueel niet geheel juist is lijkt dit in de praktijk niet tot grote afwijkingen te leiden. Voorlopig ligt hier geen hoge prioriteit.
- Sulfide: Bij vorming van gereduceerde verbindingen in de zone met een wisselende grondwaterstand treedt een sulfidetekort op. Het beschouwen van zowel de bijdrage van S bij de afbraak van organisch materiaal als het beschouwen van bodem-inhomogeniteit moet uitwijzen of het in het huidige model opgetreden sulfidetekort een modeltechnische achtergrond had of dat het een ook in een echte bodem optredend proces kan zijn.
- DOC: De rol van DOC als complexvormer moet worden geëvalueerd. Met name de rol van DOC als complexator van zware metalen in een gereduceerde omgeving is een belangrijk aandachtspunt, zodat ook de vorming en afbraak van DOC van belang zijn.

De modeluitkomsten tonen aan dat de in de bodem optredende processen nog onvoldoende gekwantificeerd zijn om definitieve uitspraken te doen omtrent macrochemie en (im)mobilisatie van zware metalen. In een vervolgfase van dit project moeten de processnelheden (met name reaeratiesnelheid) in het model nader geëvalueerd worden om na te gaan of het door het model voorspelde redoxprofiel reëel is en overeenkomt met redoxprofielen in uiterwaardebodems. Speciale aandacht dient hierbij uit te gaan naar overeenstemming van de modelbodem en de bodem op de meetlocatie.

Langzame reactiekinetiek speelt op de tijdschaal van een jaarlijks fluctuerende grondwaterstand een ondergeschikte rol. De oxidatiesnelheid in de bodem lijkt te worden bepaald door de reaeratiesnelheid tussen de bodematmosfeer en het poriewater. Voor de korte grondwatercyclus (twee dagen) speelt langzame reactiekinetiek waarschijnlijk wel een belangrijke rol.

De modelresultaten voor de jaarcyclus voorspellen een toenemende mobilisatie bij een lage grondwaterstand. Deze mobilisatie treedt op gedurende de zomermaanden. De biologische beschikbaarheid van zware metalen gedurende een groot deel van het groeiseizoen is daarmee hoger dan de biologische beschikbaarheid gedurende de wintermaanden. De invloed van de wisselende grondwaterstand gedurende een jaar op de biologische beschikbaarheid is dan ook groot.

Korte termijn fluctuaties van de grondwaterstand (grootte orde twee dagen) lijken voor anaeroob geïmmobiliseerde zware metalen (cadmium en koper) te leiden tot een toenemende opgeloste concentratie in de bovenste 10 centimeter van de bodem.

5 Vervolgonderzoek

Het verkennende, modelmatige onderzoek heeft zich beperkt tot een zoet uiterwaarde bodemsysteem, waarvan de macrochemische samenstelling is geënt op de samenstelling van Rijnslib. In het gebruikte model varieert de grondwaterstand in een ééndimensionaal geschematiseerde bodemkolom, waarin zijdelijkse stroming niet plaats vindt. Afwisselend treden oxidatie en reductie op in de laag tussen de hoogste en laagste grondwaterstanden. Stoftransport vindt plaats via de waterfase en de bodematmosfeer. Transport van vaste stof als gevolg van bioturbatie en de invloed van beworteling zijn (nog) niet in het model opgenomen. Voorts zijn de processen niet afhankelijk gesteld van de temperatuur.

De nadruk heeft gelegen op bestudering van macrochemische processen en het globale (im)mobilisatiegedrag van de metalen cadmium, koper, chroom en arseen. Organische microverontreinigingen en nutriënten zijn niet beschouwd. Voor de benodigde modelparameters is voor wat betreft de chemische evenwichten en de afbraak van organisch materiaal gebruik gemaakt van reeds beschikbare gegevens. Deze zijn in de loop der jaren verzameld ten behoeve van ander onderzoek. De waarden van diverse kinetische parameters zijn daarentegen afgeleid van gegevens, die het literatuuronderzoek in dit project opleverde.

Niet alleen de modelmatige verkenning, maar ook het literatuuronderzoek heeft duidelijk gemaakt, dat zware metalen door de afwisseling van geoxideerde en gereduceerde condities in de bodem gemobiliseerd kunnen worden. Sterke gradiënten kunnen optreden in de opgeloste gehalten van metalen. Deze gradiënten zijn zeer veranderlijk in relatie tot fluctuatie van de grondwaterstand.

Gedurende het onderzoek is gebleken dat er lacunes zijn in benodigde kennis en nauwkeurige, representatieve gegevens. Daarnaast heeft de modelmatige verkenning een aantal hypothesen en vragen opgeleverd omtrent de macrochemie en de (im)mobilisatie van metalen in een intermitterend geoxideerd en gereduceerd bodemsysteem. De combinatie van gestelde beperkingen, lacunes in kennis en gegevens, modelvereenvoudigingen, hypothesen en vragen vormt de basis voor de formulering van voortgezet onderzoek. Uiteraard worden de doelstellingen van het onderzoek daarbij niet uit het oog verloren.

5.1 Lacunes in kennis en gegevens

Uit het literatuuronderzoek komt naar voren, dat er weinig specifiek onderzoek is uitgevoerd naar de mobilisatie van zware metalen en arseen in uiterwaarde-achtige bodemsystemen. Er is dientengevolge een gebrek aan relevante veldgegevens omtrent de (verandering) van metaalgehalten in poriewater. Wel is duidelijk, dat er grote verschillen optreden tussen geoxideerde en gereduceerde bodemlagen.

De geoxideerde bodem

De literatuurstudie geeft aan dat metalen bij geoxideerde condities in de bodem vooral worden gebonden via:

- adsorptie aan hydroxy-oxyden van ijzer en mangaan, aan organische stof en aan klei;
- insluiting in een reeks van amorfe en kristallijne mineralen, waarvan ijzer en mangaan hydroxy-oxyden de belangrijkste zijn.

Afgezien van voor chroom spelen 'zuivere' mineralen van zware metalen in de geoxideerde bodem over het algemeen geen rol van betekenis.

De geadsorbeerde metaalfraction is snel mobiliseerbaar bij zich wijzigende macrochemische condities. Metalen ingesloten in amorfe hydroxy-oxyden kunnen ook gemobiliseerd raken, namelijk na reductie en oplossing van deze mineralen. Met betrekking tot insluiting zijn geen specifieke kwantitatieve gegevens voorhanden, hetgeen de kwantificering van dit proces bemoeilijkt.

De sorptiecapaciteit is afhankelijk van de mineralogische toestand van de sorberende componenten en de interactie tussen die componenten. De verschillende sorptieplaatsen van een component lopen sterk uiteen voor wat betreft aantal en bindingsterkte. Veelal wordt de sorptiecapaciteit gekoppeld aan de zogenaamde CEC (cation exchange capacity). Bij lage zware metaalgehalten overheersen echter metaalspecifieke sorptieplaatsen, ergo specifieke niet nader geïdentificeerde delen van de CEC. Sorptie heeft naast een snelle component ook een trage component, die te maken heeft met het transport in microporiën en in de vaste stof. Dit alles wordt maar zeer ten dele begrepen.

De totaal metaalgehalten in oxisch poriewater worden bepaald door het samenspel van sorptie en complexatie. De pH, het opgelost calciumgehalte, de ionensterkte en de aanwezigheid van anorganische en organische complexvormers beïnvloeden niet alleen de verdeling over vaste stof en poriewater, maar ook de speciatie van metalen in oplossing. Het opgeloste organische stofgehalte kan sterk variëren in de tijd. Vooralsnog is dit gehalte echter constant genomen, omdat onvoldoende informatie ter beschikking stond om de productie- en afbraakprocessen te kwantificeren.

De stabiliteiten van anorganische metaalcomplexen zijn vrij goed bekend, en de in deze studie gebruikte waarden mogen als voldoende nauwkeurig worden getypeerd. Beperkte en deels minder betrouwbare gegevens zijn echter gebruikt voor de stabiliteiten van complexen van metalen en opgeloste organische stof (humuszuren en fulvinezuren).

De gereduceerde bodem

In de (partieel) gereduceerde bodem zijn zware metalen met uitzondering van chroom vooral gebonden in sulfiden van deze metalen. Chroom en arseen gedragen zich onder gereduceerde omstandigheden in grote lijnen kwalitatief niet anders dan onder geoxideerde omstandigheden. Omtrent de vorming van arseensulfiden bestaat echter onzekerheid. Voorts is sprake van insluiting in en coprecipitatie van arseen met ijzersulfiden en insluiting van zware metalen en arseen in (nog) niet gereduceerde hydroxy-oxyden van ijzer. In sulfiden ingesloten en ge(co)precipiteerde metalen raken gemobiliseerd na oxidatie en oplossing van deze mineralen. Ook in dit geval geldt dat ter kwantificering van insluiting nauwelijks gegevens beschikbaar zijn.

Opgeloste metaalgehalten worden onder gereduceerde omstandigheden in een evenwichtssituatie vastgelegd door de stabiliteit van metaalsulfiden, door het opgelost sulfidegehalte, door de pH en mogelijk door organische complexvormers. Over de rol van de laatstgenoemde bestaat onzekerheid (zie ook het deel 'De geoxideerde bodem').

De overgangszone

In de overgangszone tussen de permanent geoxideerde bodemlaag en de permanent gereduceerde bodemlaag spelen zich diverse trage redoxprocessen af. Het betreft de reductie van met name de amorfe hydroxy-oxyden van ijzer en mangaan bij stijgend grondwater en de oxidatie van ijzersulfiden bij dalend grondwater. Het vrijkomen van daarin gebonden metalen verloopt eveneens traag. Uit het literatuuronderzoek blijkt dat de reactiepaden en de kinetiek in kwalitatief opzicht vrij vergaand worden begrepen. De realisatie van processen in een specifieke bodem is echter sterk afhankelijk van lokale condities en samenstelling. De afbraaksnelheid van organisch materiaal lijkt over het algemeen maatgevend te zijn voor het reductieproces. Globaal is de ordegrrootte van de processnelheden bekend. Deze kunnen echter nog onvoldoende nauwkeurig worden bepaald voor modellering voor situaties, waarin snelle grondwaterstands-fluctuaties optreden (< 2 dagen).

Bij het verdwijnen van mineralen worden tegelijk andere gevormd. Er is nog geen informatie verkregen over de eventuele trage vorming van mineralen, zoals de sulfiden van ijzer en zware metalen.

In de onverzadigde zone vindt overdracht van zuurstof en kooldioxide plaats tussen bodemmaterie en bodematmosfeer. De snelheid van de uitwisseling is in belangrijke mate bepalend voor de snelheid van de oxidatie van gereduceerde stoffen. Specifieke gegevens omtrent overdrachtsconstanten, contactoppervlak en transportlengten (in poriën) waren echter in dit stadium niet voorhanden. Er is onvoldoende inzicht in het belang van de inhomogene toestand van het bodemmateriaal (scheuren, mineraalcongglomeraten). Op voorhand mag echter verwacht worden, dat sommige delen toegankelijker zijn voor zuurstofindringing dan andere delen.

Resumé

Tekortkomingen in benodigde kennis en/of gegevens worden gesignaleerd met betrekking tot:

- het sorptieproces in de bodem onder invloed van de interactie van sorberende componenten;
- de mate waarin de CEC of andere grootheden maatgevend zijn voor de sorptie van zware metalen aan bodemmateriaal, specifiek bij zeer lage metaalgehalten;
- de stabiliteiten van metaalcomplexen met opgeloste organische stof in bodemvocht, zowel onder geoxideerde als onder gereduceerde condities;
- de vorming en afbraak van opgeloste organische stof;
- kwantificering van de insluiting van metalen in hydroxy-oxyden en sulfiden van ijzer;
- de vorming en coprecipitatie van arseensulfide met ijzersulfide;
- kinetiek en snelheid van de diverse oxidatie- en reductieprocessen;
- kinetiek en snelheid van de vorming van sulfidemineralen;
- mechanisme en snelheidsbepalende parameters van a) de uitwisseling van zuurstof en kooldioxide tussen bodematmosfeer en bodemvocht, en b) het transport van deze stoffen in het bodemvocht naar de vaste stof; en
- de rol van inhomogeniteit van de bodem en het bodemmateriaal in deze uitwisselings- en transportprocessen.

5.2 Vragen vanuit het modelmatige onderzoek

In de macrochemische systeemdefinitie zijn een aantal vereenvoudigingen aangebracht, waarvan het effect op de (im)mobilisatie van zware metalen en arseen nog onvoldoende onderzocht is. Zo zijn pyriet en aluminiummineralen in het geheel niet beschouwd. Calciumsulfaat en mangaanverbindingen zijn uiteindelijk weer uit de systeemdefinitie verwijderd. Als belangrijkste argument gold steeds dat de betreffende verbindingen nauwelijks specifieke invloed hebben op de redoxpotentiaal.

Sorptie, insluiting, coprecipitatie en trage oxidatie- en reductieprocessen zijn in deze fase in het model zeer pragmatisch geformuleerd. De diverse gebruikte modelparameters berusten dus op betrekkelijk oude en mogelijk niet erg representatieve gegevens. Een nadere analyse dient uit te wijzen of verbetering nodig is, en zo ja, hoe die kan worden bereikt.

Sorptie aan het bodemmateriaal is als evenwicht gemodelleerd in de vorm van binding aan de CEC, waarbij de variatie van deze grootheid onder invloed van variatie van het geoxideerd ijzergehalte is verwaarloosd. De CEC is aan de hand van de gehalten organische stof en klei geschat met behulp van een globale empirische relatie. De pH-afhankelijkheid is verwerkt in de stochiometrie van de verbinding, die de CEC vertegenwoordigt. De stabiliteiten van de corresponderende metaalverbindingen, die in de modelmatige verkenning gebruikt zijn, berusten op informatie met betrekking tot andersoortige bodems. Een nauwkeurige bepaling van de CEC van bodemmateriaal en de stabiliteiten van geadsorbeerde metalen in een uiterwaardebodem is nodig. In verband met de specificiteit van de sorptie van zware metalen zou het overigens verkieslijk kunnen blijken te zijn om in plaats van sorptie aan de CEC sorptie aan de afzonderlijke componenten (organische stof, hydroxy-oxyde van ijzer, etc.) te modelleren.

Insluiting en coprecipitatie van metalen in hydroxy-oxyden van ijzer en in ijzersulfiden is beschouwd in de vorm van de vorming van twee overeenkomstige ijzerverbindingen met deze metalen, voorkomend naast de 'zuivere' ijzerverbindingen. De bijbehorende stabiliteiten zijn globaal geschat en dus indicatief. Nauwkeuriger bepaling is gewenst.

De wijze waarop trage oxydatie en reductie van mineralen geformuleerd is, vertoont tekortkomingen wanneer de snelheid van deze processen daadwerkelijk bepalend is voor de hoeveelheid mineraal, die per tijdseenheid wordt omgezet. Vooralsnog lijken de afbraak van organisch materiaal enerzijds en de indringing van zuurstof anderzijds de snelheidsbepalende processen te zijn, zodat verbetering van de kinetische formulering geen prioriteit heeft. De snelheid en omvang van het overdrachtsproces van zuurstof (en ook van kooldioxide) tussen bodematmosfeer en poriewater enerzijds en de diffusie vanuit het poriewater naar de vaste stof anderzijds verdienen daarom echter nadere (gevoeligheds)analyse. De inhomogeniteit van bodemmateriaal dient daarbij ook beschouwd te worden.

Alleen mineraal oplopende processen zijn in het model kinetisch geformuleerd. De mogelijk trage vorming van metaalsulfiden is buiten beschouwing gelaten. Juist de interactie tussen deze twee categoriën van processen kan bepalend zijn voor tijdelijke accumulatie van zware metalen in het poriewater. In het vervolg dient daarom ook de trage vorming van mineralen aandacht te krijgen.

Het model wijst voorts op het ontstaan van chemische stratificatie in de bodem. Gereduceerde zones kunnen voorkomen in de geoxideerde bovenlaag. Zowel macrochemische en microchemische mineralen kunnen deels in samenhang daarmee accumuleren in specifieke zones. Het is van groot belang om door middel van metingen aan bodemkolommen vast te stellen, in hoeverre deze verschijnselen in de werkelijkheid optreden en door het model realistisch worden beschreven.

5.3 Voorstellen voor voortgezet onderzoek

In het verkennende onderzoek lag de nadruk op het verkrijgen van inzicht in zowel het macrochemische gedrag van als de (im)mobilisatie van zware metalen en arseen in een bodem met variërende grondwaterstand. Er is niet gestreefd naar exacte modellering in kwantitatieve zin. Dat impliceert dat als voldoende inzicht verkregen is, in een vervolg ook de stap naar zo exact mogelijke simulatie dient te worden gezet. Voorafgaand is het nodig om:

- langs systematische evaluatie de bruikbaarheid van de stabiliteiten van de belangrijkste macrochemische en microchemische verbindingen te bepalen;
- door literatuuronderzoek aanvullende kennis en gegevens te verwerven;
- met behulp van gegevensanalyse nauwkeurige en representatieve waarden voor specifieke modelparameters, waaronder stabiliteiten, te bepalen;
- via experimenteel onderzoek kennis en gegevens van specifieke processen en speciatie in de uiterwaardebodem te verkrijgen voor toetsing, verbetering en calibratie van het model;

- door herformulering, herziening van de invoer, uitbreiding (o.a. 2D-schematisatie, DOC-processen, temperatuursafhankelijkheid), gevoeligheidsanalyse en calibratie tot een verbeterd model te komen;
- met het verbeterde en uitgebreide model nader verkennend onderzoek uit te voeren; en
- na evaluatie vast te stellen of het verklarend en voorspellend vermogen van het model aan gestelde eisen voldoet.

Het nu verkregen model beperkt zich nog tot zware metalen en arseen. Om het model uit te breiden voor de simulatie van organische microverontreinigingen is het bovendien nodig:

- een selectie van microverontreinigingen te maken;
- relevante procesformuleringen, procesparameters en modelverbindingen te bepalen;
- deze aan de systeemdefinitie van het model toe te voegen; en
- een soortgelijke verkenning en calibratie uit te voeren als voor de metalen.

Nutriënten zijn eveneens niet beschouwd, hoewel fosfaat tot op zekere hoogte is meegenomen. Het volwaardig inbouwen van nutriënten (N,P) in het model zal naar verwachting een beperkt literatuuronderzoek vereisen.

Het aanvullende literatuuronderzoek zou zich vooral moeten richten op:

(met hoge prioriteit)

- mechanisme en snelheidsbepalende parameters van de uitwisseling van zuurstof en kooldioxide tussen bodemvocht en bodematmosfeer, met specifieke aandacht voor inhomogeniteit;
- de stabiliteiten van metaalcomplexen met opgeloste organische stof in bodemvocht, zowel onder geoxideerde als onder gereduceerde condities;
- de vorming en afbraak van opgeloste organische stof in de bodem;
- kinetiek en snelheid van de vorming van sulfidemineralen;
- de vorming en coprecipitatie van arseensulfide met ijzersulfide;
- kwantificering van de insluiting van metalen in hydroxy-oxyden en sulfiden van ijzer;
- procesparameters voor organische microverontreinigingen;
- de invloed van beworteling op de macrochemie (inbreng van zuurstof, pH beïnvloeding) en op (im)mobilisatie van verontreinigingen;

(met matige prioriteit)

- het sorptieproces in de bodem onder invloed van de interactie van sorberende componenten;
- de mate waarin de CEC of andere grootheden maatgevend zijn voor de sorptie van zware metalen aan bodemmateriaal, specifiek bij zeer lage metaalgehalten; en
- de bioturbatiesnelheid.

De analyse van hiertoe in aanmerking komende sets experimentele gegevens heeft hoge prioriteit en zou moeten leiden tot:

- nauwkeurige bepaling van de CEC van bodemmateriaal en de stabiliteiten van geadsorbeerde metalen in uiterwaarde-achtige bodems; en
- (zonodig) aanpassing van de stabiliteiten van de belangrijkste macrochemische en microchemische verbindingen.

Het experimentele onderzoek zou aan kolommen dienen te worden verricht, welke onttrokken worden aan een representatieve uiterwaardebodem. Een deel van de gezochte informatie kan echter mogelijk ook worden verkregen via in-situ metingen. Afgezien van het doormeten op speciatie, pH en redoxpotentiaal als functie van de grondwaterstand, verdienen de volgende specifieke aspecten met hoge prioriteit te worden onderzocht:

- snelheid en omvang van de uitwisseling van zuurstof en kooldioxide tussen bodemvocht en bodematmosfeer;
- het transport van zuurstof in het poriewater naar de vaste fase en de rol van inhomogeniteit van de bodem en het bodemmateriaal daarin; en
- het voorkomen van gereduceerde zones in de geoxideerde toplaag en de aard van de mineralogische stratificatie.

De kinetiek en de snelheid van de diverse oxidatie- en reductieprocessen lijken in deze fase van het onderzoek niet kritisch te zijn voor het systeemgedrag. Mocht dat in een later stadium niet zo blijken te zijn, dan dienen ook deze processen aan experimenteel onderzoek te worden onderworpen teneinde de snelheden nauwkeuriger te bepalen.

Als de bovenomschreven, voorbereidende stappen in voldoende mate zijn gezet, volgt de eigenlijke modelmatige systeemanalyse. Deze zal zich volledig richten op het gedrag van alle relevante zware metalen, arseen en organische microverontreinigingen. De volgende elementen voeren daarbij de boventoon:

- vragen met betrekking tot (im)mobilisatie en biobeschikbaarheid;
- gevoeligheid met betrekking tot de macrochemische samenstelling van de bodem en aangevoerd water (Fe, S, Ca, organische stof, etc.);
- rol van het hydrologische regime, inclusief inundatie en aanvoer van schoner slib;
- rol van geometrie en morfologie; en
- de effecten van bodem- en vegetatiebeheer.

Mogelijk zijn nog enkele technische aanpassingen aan het model nodig om analyse met betrekking tot deze aspecten te kunnen uitvoeren.

6 Functioneel ontwerp beslissingsondersteunend instrumentarium

In het onderstaande wordt een aanzet gegeven tot een functioneel ontwerp voor een beslissingsondersteunend systeem (BOS) voor de beoordeling van de effecten van bodemverontreiniging bij herinrichtingsprojecten. Er is in dit stadium louter gekeken naar gewenste functionaliteit, hetgeen tot een ambitieus ontwerp heeft geleid. In de praktijk zou kunnen blijken, dat het ontwerp om modeltechnische redenen en/of pragmatische redenen (o.a. kostenoverwegingen) niet ongewijzigd kan worden gerealiseerd. Bovendien zijn de behoeften van de potentiële gebruikers nog niet breed geïnventariseerd. Aan de hand van zo'n inventarisatie zou de functionaliteit kunnen worden versmald, uitgebreid of op onderdelen gewijzigd. Het hier beschreven functionele ontwerp moet dientengevolge als een zeer voorlopig ontwerp worden beschouwd.

Het beslissingsondersteunend systeem voor de beoordeling van de effecten van bodemverontreiniging op natuurontwikkeling bij herinrichtingsprojecten is gedefinieerd als een verzameling van onderling gekoppelde modellen, expertsystemen en databases. Gegeven de omvang en de complexiteit van het instrumentarium is een stapsgewijze ontwikkeling onvermijdelijk. Daarbij gelden de volgende uitgangspunten:

- De verontreiniging in de bodem, in het bijzonder de 'hot spots', en de waarschijnlijkheid van het optreden van toxische effecten dienen zichtbaar te kunnen worden gemaakt in een kwantitatieve vorm.
- Inrichtingsalternatieven moeten onderling vergeleken kunnen worden vanuit het oogpunt van de effecten van een verontreinigde bodem.
- Het instrumentarium zal hydrologische, milieuchemische, ecologische en ecotoxicologische componenten omvatten om de onderliggende processen of de stationaire uitkomst daarvan te beschrijven.
- Het instrumentarium zal interactief, gebruiksvriendelijk en gebruiksondersteunend zijn, en zal geen gebruiksbepalingen kennen als gevolg van omvangrijke rekentijden.

Voor elk van deze uitgangspunten worden de ontwerpeisen in het navolgende beschreven. Daarbij wordt de algemene omschrijving 'verontreinigende stoffen' gebezigd. Hier worden in ieder geval de zware metalen en arseen onder verstaan, waarop de modelmatige verkenning zich tot nu toe heeft gericht. Een vergelijkbare opzet kan echter ook worden gehanteerd voor organische microverontreinigingen en nutriënten.

Verontreiniging en effecten

Het zichtbaar maken van de mate van verontreiniging vereist ruimtelijke weergave. In essentie zijn twee soorten tweedimensionele beelden mogelijk, horizontale en verticale doorsneden. Omdat de kans op effecten van verontreiniging in het gehele herinrichtingsgebied centraal staat in de beoordeling, lijkt het juist de horizontale weergave in de vorm van een plattegrond de basis te laten zijn. Hierin zijn hoogtelijnen zichtbaar evenals de grenzen tussen gebieden met verschillende waterstand en tussen land en water. Om dergelijke plattegronden met relevante fysische condities gerelateerd aan gebiedsinrichting en peilbeheer snel en realistisch te kunnen genereren dient de aansluiting op GIS-systemen mogelijk te zijn.

De maximale omvang van het in een plattegrond onder te brengen gebied moet in het principe zodanig zijn, dat het gehele beschouwde gebied daarin past. De mogelijkheid van inzoomen kan ervoor zorgen, dat er altijd voldoende ruimtelijk detail kan worden verkregen.

De plattegrond wordt opgebouwd uit gridcellen. Afhankelijk van de weer te geven parameter wordt aan elke cel een waarde toegekend. Via interpolatie worden bijbehorende kleurcontouren afgebeeld. De posities van sterk verontreinigde gebieden (hot spots) moeten zowel voor afzonderlijke stoffen als voor een verzameling daarvan zichtbaar kunnen worden gemaakt met behulp van door de gebruiker in te stellen kleuren. Met hoogtelijnen en begrenzing tussen land en water als achtergrond moeten horizontale beelden opgeroepen kunnen worden van:

- in verticale richting gemiddelde verontreiniging per stof in een door de gebruiker te kiezen bodemlaag (concentraties in poriewater en vaste stof, absoluut en relatief ten opzichte van normen);
- de kwaliteit van het oppervlaktewater per stof (concentraties in water en zwevende stof, absoluut en relatief ten opzichte van normen);
- relevante omgevingscondities, zoals de grondwaterstand, de bodemsamenstelling, de inundatiefrequentie en de inundatieduur;
- de verdeling over het gebied van terrestrische en aquatische ecotopen, welke specifieke combinaties van (ken)soorten organismen en omgevingscondities zijn; en
- de kans op een toxisch effect per type effect, per (groep) organisme(n), per stof en per bodemlaag (absoluut en relatief ten opzichte van een door de gebruiker gekozen waarde).

Getalswaarden van een specifieke cel kunnen in een inzetscherm worden opgeroepen. Er is geen principieel onderscheid tussen 'watercellen' en 'bodemcellen', aangezien als gevolg van waterstandswijziging land water kan worden en vice versa.

Te beschouwen toxische effecten gelden niet alleen de effecten die het gevolg zijn van rechtstreekse opname van een toxische stof uit het abiotische milieu, maar ook doorvergiftiging via de voedselketen. Een relevant voorbeeld van het laatste is de opname van stoffen door grazers vanuit vegetatie. Het lijkt vooralsnog niet haalbaar om het totale ecotoxicologische effect van alle beschouwde stoffen te kwantificeren. De interacties van effecten van verschillende stoffen zijn onvoldoende bekend.

De kans op toxische effecten zou gekoppeld kunnen worden aan een risico-index. Het ligt voor de hand hiervoor als leidraad de percentages van beïnvloede soorten organismen te nemen, relatief ten opzichte van het percentage dat past bij het maximaal toelaatbaar risico. Deze informatie is in feite een doublure van de informatie met betrekking tot de overschrijding van normconcentraties als deze overeenkomen met de VR- en MTR-concentraties. De wijze waarop de risico-index voor het Zandmaas-project is gedefinieerd als de PEC/NEC-verhouding, zou ook voor het onderhavige BOS als uitgangspunt kunnen worden genomen. Voor elke combinatie van stof en (groep van toets-) organisme wordt PEC/NEC bepaald. Het resultaat wordt als volgt ingedeeld naar vier risicoklassen:

PEC/NEC	risicoklasse	interpretatie
$\leq 0,1$	0	geen risico
$0,1 < \leq 1,0$	1	gering risico
$1,0 < \leq 5,0$	2	matig risico
$> 5,0$	3	groot risico

De risico-index is dan de totale som van risicoklassen voor de afzonderlijk organismen.

Het systeem dient te controleren op strijdigheden. Gridcellen en bodemlagen moeten binnen nader vast te stellen grenzen homogeen zijn voor wat betreft verontreiniging, mate van verzadiging met water en macrochemische samenstelling. Een getoetste soort organisme moet in de laag kunnen voorkomen.

Met name in geval van buitendijkse gronden is de begrenzing tussen water en land geen statisch gegeven. De mate van verontreiniging is dat ook niet als gevolg van verspreiding naar de omgeving in de richting van concentratiegradiënten. Plattegronden moeten dus aan een tijdstip gekoppeld kunnen worden, en in geval van cyclisch gedrag ook aan een tijdsgeïmmiddeerd beeld. Het zichtbaar maken van ontwikkelingen in de tijd vereist dat verschilparameters moeten kunnen worden afgebeeld met betrekking tot de concentraties van verontreinigende stoffen en de kansen op effecten.

Per cel zal het mogelijk moeten zijn de volgende representatieve informatie op te roepen:

- verticale concentratieprofielen van de verontreinigende stoffen in de vaste stof en het poriewater; en
- tijdreeksen van concentraties in geselecteerde bodemlagen.

Het woord representatief houdt niet in, dat het gehele beschouwde gebied driedimensionaal gesimuleerd wordt met behulp van modellen. Dat is in verband met de rekenlast volstrekt onhaalbaar. Gehaltes worden daarom via extrapolatie afgeleid uit de resultaten van specifieke, gemodelleerde doorsneden. De benodigde extrapolatietechniek moet nog worden ontwikkeld. In deze fase is zeer moeilijk in te schatten, welke problemen overwonnen moeten worden. In ieder geval zou (nagenoeg) sprake moeten zijn van massabehoudendheid.

Vergelijking van inrichtingsalternatieven

De volgende parameters moeten in het beslissingsondersteunende systeem per gridcel kunnen worden gevarieerd om inrichtingsalternatieven (scenario's) te definiëren:

- (grond)waterstand als functie van de tijd (peilbeheer, inundatie);
- doorspoeling met oppervlaktewater;
- de kwaliteit van aangevoerd water;
- hoogteligging van de bodem (morfologie);
- vertikaal profiel van de verontreiniging;
- vertikaal profiel van de bodemsamenstelling; en
- ecotoop.

Ecotopen vloeien in de werkelijkheid uit de omgevingscondities voort. Het kunnen instellen hiervan is desalniettemin interessant om af te tasten, welke effecten zich voordoen, als een 'nagestreefde' toestand zich in werkelijkheid zou gaan ontwikkelen. Bovendien kan de ecotoop worden gemanipuleerd door middel van onder andere grondbewerking en vegetatiebeheer. Grondbewerking kan eveneens gevolgen hebben voor de samenstelling, c.q. de macrochemische toestand van de bodem. Dergelijke ingrepen dienen dus tot uitdrukking te kunnen komen in ecotopen en bodemsamenstelling.

In een voorbereidingsstap moeten de parameters per (groep van) gridcel(len) kunnen worden ingesteld. Een grafische aanpak op basis van een getekend grid lijkt hiervoor de aangewezen weg. Ook nu lijkt het nodig op tegenstrijdigheden te controleren, zoals die welke zouden kunnen ontstaan ten aanzien van de waterstand in aangrenzende cellen en ten aanzien van ecotopen. Zo zou de gebruiker bij voorkeur geen ecotoop moeten opleggen aan een deelgebied, waarvan de omgevingscondities (standplaatsfactoren en bewerking) niet bij die ecotoop passen.

Het zichtbaar maken van de verschillen in verontreiniging en toxische effecten tussen twee inrichtingsalternatieven vereist het kunnen afbeelden van verschilparameters, zoals dat reeds ten aanzien van tijdsafhankelijkheid is genoemd. Het aantal inrichtingsscenario's is in principe oneindig. De resultaten kunnen voor elke case in een (groep) bestand(en) worden opgeslagen. Het aantal dat tegelijkertijd met het instrumentarium kan worden geanalyseerd wordt echter beperkt tot twee.

De gebruiker dient met betrekking tot de keuze van maatregelen zoveel mogelijk te worden ondersteund. Dat kan mogelijk geschieden doordat het BOS desgevraagd:

- vooraf de mogelijke combinaties aangeeft via een toets op relevante gebiedskenmerken; en/of
- achteraf de 'kosten' van (additionele) ingrepen zet naast de 'winst' aan natuurwaarden.

Processen en componenten

Zoals eerder opgemerkt zullen effecten en processen kwantitatief worden beschreven in relatie tot omgevingscondities (morfologie, hydrologie, waterkwaliteit, etc.) en bodemeigenschappen. Er kan rekening gehouden worden met overstroming door het grondwaterpeil te laten stijgen tot aan (boven) het maaiveld. Frequentie en hoogte zijn instelbaar. Bij inundatie optredende sedimentatie en erosie worden echter niet gemodelleerd. Wel kunnen deze grootheden worden opgelegd, zodat effecten op de bodemkwaliteit op vereenvoudigde wijze kunnen worden meegewogen. Het beslissingsondersteunend systeem kan de volgende componenten omvatten:

algemeen:

- een gebruikersschil voor invoer van scenario gerelateerde gegevens, gebruik van databases, aansturing van modelberekeningen, evaluatie van resultaten en case-beheer;
- grafische programma's voor het tekenen van plattegronden, contouren, concentratieprofielen en tijdreeksen op basis van een grid;
- een module voor het opsporen van strijdigheden;
- een module voor ondersteuning van het kiezen van maatregelen;

bodem milieuchemisch:

- een 2D vertikaal hydrologisch model voor de onverzadigde en verzadigde zones in doorsneden van de bodem;
- een 2D vertikaal milieuchemisch model voor verontreiniging in doorsneden van de bodem (waarschijnlijk CHARON);
- een bijbehorend model voor extrapolatie van de berekeningsresultaten over de gehele bodem van het beschouwde gebied;
- een database voor geochemische parameters;
- een database voor de macrochemische samenstelling van te onderscheiden bodem-c.q. sedimenttypen;
- een database met bodem- en waterkwaliteitsnormen;

water milieuchemisch:

- een vereenvoudigd waterkwaliteitsmodel voor verontreiniging in de waterkolom en de waterbodem (mogelijk DELWAQ-IMPAQT);
- een database voor de eigenschappen van verontreinigende stoffen (gevuld met informatie uit met name AQUAPOL);

ecologisch:

- een expert systeem waarmee ecotopen kunnen worden voorspeld en getoetst op basis van omgevingscondities (mogelijk MORRES);
- een database met ecotoopgegevens (kensoorten, standplaatsfactoren, etc.);

ecotoxicologisch:

- een model waarmee gehalten van verontreinigende stoffen in specifieke organismen kunnen worden afgeschat in verband met doorvergiftiging;
- een expert systeem waarmee de aard van en de kans op toxische effecten kunnen worden bepaald voor relevante organismen; en
- een database met toxicologische gegevens voor relevante organismen.

De milieuchemische modellen berekenen dynamisch en massabehoudend de verspreiding en concentraties van stoffen. Te beschouwen factoren zijn onder andere ook de (im)mobilisatie en onttrekking van verontreinigende stoffen door vegetatie. Er wordt echter niet naar gestreefd het gedrag van beschouwde natuurlijke systemen zo exact mogelijk te modelleren. Het beschrijven van trends vanuit een goed gedefinieerde begintoestand is belangrijker dan het exact simuleren van concentraties. Daarbij moet ook bedacht worden dat veranderingen zeer traag verlopen. Jaren na inrichting van een gebied zal de ruimtelijke herverdeling van een verontreinigende stof zich in eerste instantie in de verticale richting afspelen. Horizontale verspreiding verloopt in de bodem relatief traag. De milieuchemische modellen voor bodem en oppervlaktewater kunnen daarom ontkoppeld (serieel) worden toegepast.

In de modellen wordt in zoveel mogelijk vereenvoudigingen aangebracht in de chemische systeemdefinitie en procesformuleringen. Langs deze weg wordt getracht de rekentijd zoveel mogelijk te beperken. Onderscheid moet gemaakt kunnen worden tussen de berekening van een quasi-stationaire situatie, die past bij de initiële toestand (korte termijn evaluatie), en de dynamische berekening (middellange of lange termijn evaluatie).

Gebruik

De interactieve, menugedreven gebruikersschil zal grafisch georiënteerd zijn, en functioneren op PC's in een WINDOWS-omgeving. Een niet-geautoriseerde gebruiker zal alleen ruimtelijke begrenzingen en scenario's kunnen definiëren, dat wil zeggen alleen inrichtingsopties en begincondities kunnen instellen. De onderliggende modellen en bijbehorende procesparameters zijn voor dergelijke gebruikers niet toegankelijk. Uit databases gebruikte gegevens kunnen wel worden ingezien maar niet worden veranderd.

Het gebruik dient goed op specifieke deelvraagstellingen te kunnen worden afgesteld, en zal daarom vanuit drie verschillende aspecten plaats kunnen vinden, te weten:

- de verontreinigingssituatie (chemie);
- de effecten van verontreiniging (ecotoxicologie); en
- de natuurontwikkeling (ecotopenbeschrijving).

Voor elk aspect wordt een ingang gemaakt, waarbij de gebruiker voor de keuze wordt gesteld om in logische combinaties andere aspecten wel of niet mee te nemen. Zo wordt het bijvoorbeeld mogelijk de ecotopenontwikkeling te beschouwen in relatie tot alleen de (opgelegde) fysische en macrochemische omgevingsfactoren. Een andere mogelijkheid is om de actuele verontreiniging of de te verwachten ontwikkeling daarvan te visualiseren, zonder die in verband te brengen met de toxische effecten.

De schil wordt voorzien van een helpfunctie, en stelt de gebruiker in staat om:

- het systeem met case-gerelateerde gegevens te vullen;
- databases aan te sluiten;
- modelberekeningen aan te sturen;
- resultaten te bekijken en te evalueren; en
- de invoer en uitvoer van cases te beheren.

Een modelberekening zou voor een periode van een jaar niet substantieel meer dan 10 minuten rekentijd mogen vergen. Deze eis zal met zich meebrengen, dat het onderliggende milieuchemische model voor de bodem vergaand moet worden vereenvoudigd ten opzichte van het in het verkennende onderzoek gebruikte model.

7 Literatuur

De geraadpleegde literatuur bestaat uit artikelen uit wetenschappelijke tijdschriften, boeken en technisch-wetenschappelijke rapporten. De referenties zijn hier naar deze categoriën uitgesplitst.

Artikelen

- Ahmad, A.R., and P.H. Nye, 1990.
Coupled diffusion and oxidation of ferrous iron in soils. I. Kinetics of oxygenation of ferrous iron in soil suspension.
J. Soil Sci. 41: 395-409.
- Allen, H.E., and Y. Yin, 1996.
The importance of organic matter on the sorption of cadmium and mercury to soil.
In preparation.
- Ankley, G.T., N.A. Thomas, D.M. Di Toro, D.J. Hansen, J.D. Mahony, W.J. Berry, R.C. Swartz, R.A. Hoke, A.W. Garrison, H.E. Allen and C.S. Zarba, 1994.
Assessing Potential Bioavailability of Metals in Sediments: A Proposed Approach.
Environ. Management 18 (no. 3): 331-337.
- Baron, D., C.D. Palmer, and J.T. Stanley, 1996.
Identification of two iron-chromate precipitates in a Cr(VI)-contaminated soil.
Environ. Sci. Technol. 30 (no. 3): 964-968.
- Benjamin, M.M., and J.O. Leckie, 1982.
Effects of complexation by Cl, SO₄, and S₂O₃ on adsorption behaviour of Cd on oxide surfaces.
Environ. Sci. Technol. 16: 162-170.
- Bloom, P.R., M.B. McBride and R.M. Weaver, 1979.
Aluminum organic matter in acid soils: Buffering and solution aluminum activity.
Soil Sci. Soc. Am. J. 43: 488-493.
- Brümmer, G.W., J. Gerth, and U. Herms, 1986.
Heavy metal species, mobility and availability in soils.
Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 149: 382-398.
- Buisman, C., P.J. Speert, A. Janssen, and G. Lettinga, 1990.
Kinetics of chemical and biological sulfide oxidation in aqueous solutions.
Wat. Res. 24: 667-671.
- Calmano, W., J. Hong, and U. Förstner, 1993.
Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential.
Wat. Sci. Tech. 28 (8-9): 223-235.
- Davenport and Peryea, 1991.
Water, Air and Soil Pollution 57: 101-110.
- Davies-Colley, R.J., P.O. Nelson and K.J. Williamson, 1985.
Sulfide control of cadmium and copper concentrations in anaerobic estuarine sediments.
Mar. Chem. 16: 173-186.
- Delaune, R.D., and C.J. Smith, 1985.
Release of nutrients and metals following oxidation of freshwater and saline sediment.
J. Environ. Qual. 14 (2): 164-168.

- DiToro, D.M., J.D. Mahony, P.R. Kirchgraber, A.L. O'Byrne, L.R. Pasquale, and D.C. Piccirilli, 1986.
Effects of nonreversibility, particle concentration and ionic strength on heavy metals sorption.
Environ. Sci. Technol. 20: 55-61.
- Eary, L.E., and D. Rai, 1991.
Chromate reduction by subsurface soil under acidic conditions.
Soil Sci. Soc. Am. J. 55: 676-683.
- Elliott, H.A., M.R. Liberati, and C.P. Huang, 1986.
Competitive adsorption of heavy metals by soils.
J. Environ. Qual. 15 (no 3): 214-219.
- Evans, L.J., 1989.
Chemistry of metal retention by soils.
Environ. Sci. Technol. 23 (no. 9): 1046-1056.
- Farley, K.J., D.A. Dzombak, and F.M.M. Morel, 1985.
A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxide.
J. Colloid. Interfac. Sci. 106: 226-242.
- Forbes, E.A., A.M. Posner, and J.P. Quirk, 1976.
The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite.
J. Soil. Sci. 27: 154-166.
- Gambrell, R.P., J.B. Wiesepepe, W.H. Patrick Jr., and M.C. Duff, 1991.
The effects of pH, redox, and salinity on metal release from a contaminated sediment.
Wat., Air and Soil Pollut. 57-58: 359-367.
- Gerringa, L.J.A., 1991.
Mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe, and Mn in marine sediment slurries under anaerobic conditions and at 20% air saturation.
Neth. J. Sea Research 27 (2): 145-156.
- Gerth, J., and G. Brümmer, 1981.
Effect of temperature and reaction time on the adsorption of nickel, zinc, and cadmium by goethite.
Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 32: 229-238.
- Golden, D.C., J.B. Dixon, and C.C. Chen, 1986.
Ion exchange, thermal transformations, and oxidizing properties of birnessite.
Clays Clay Miner. 34: 511-520.
- Goody, D.C., P. Shand, D.G. Kinniburgh and W.H. van Riemsdijk, 1995.
Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions.
Eur. J. Soil Sci. 46: 265-285.
- Gu, B., J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang and J.F. McCarthy, 1994.
Adsorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models.
Environ. Sci. Technol. 28: 38-46.
- Inskeep, W.P., and J. Baham, 1983.
Adsorption of Cd(II) and Cu(I) by Na-montmorillonite at low surface coverage.
Soil Sci. Soc. Am. J. 47: 660-665.
- Kerner, M., and K. Wallmann, 1992.
Remobilization events involving Cd and Zn from intertidal flat sediments in the Elbe Estuary during the tidal cycle.
Est. Coast. and Shelf Sci. 35: 371-393.
- Kinniburgh, D.G., M.L. Jackson, and J.K. Syers, 1976.
Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metals cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum.
Soil Sci. Soc. Am. J. 40: 796-799.

- Kirk, G.J.D., A.R. Ahmad, and P.H. Nye, 1990.
Coupled diffusion and oxidation of ferrous iron in soils. I. Kinetics of oxygenation of ferrous iron in soil suspension.
J. Soil Sci. 41: 411-431.
- Liang, L., J.A. McNabb, J. M. Paulk, B. Gu, and J.F. McCarthy, 1993.
Kinetics of Fe(II) oxygenation at low partial pressure of oxygen in the presence of natural organic matter.
Environ. Sci. Technol. 27: 1864-1870.
- Luther, G.W., J.E. Kostka, Th. M. Church, B. Sulzberger and W. Stumm, 1992.
Seasonal iron cycling in the salt-marsh sedimentary environment: the importance of ligand complexes with Fe(II) and Fe(III) minerals and pyrite, respectively.
Mar. Chem. 40: 81-103.
- Marnette, E.C.L., N. van Breemen, K.A. Hordijk, and Th. E. Cappenberg, 1993.
Pyrite formation in two freshwater systems in the Netherlands.
Geochim. Cosmochim. Acta 57: 4165-4177.
- Masscheleyn, P.H., R.D. Delaune, and W.H. Patrick jr., 1991.
Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil.
Environ. Sci. Technol. 25 (no. 8): 1414-1419.
- McBride, M.B., 1985.
Sorption of copper(II) on aluminum hydroxide as affected by phosphate.
Soil Sci. Soc. Am. J. 49: 843-846.
- Meng, X., and R.D. Letterman, 1993.
Effect of component oxide interaction on the adsorption properties of mixed oxides.
Environ. Sci. Technol. 27 (no. 5): 970-975.
- Morse, J.W., 1991.
Oxidation kinetics of sedimentary pyrite in seawater.
Geochim. Cosmochim. Acta 55: 3665-3997.
- Palsma, A.J., and J.P.G. Loch, 1994.
Seasonal variation of Cd in porewater of river foreland soils in the Rhine-Meuse estuary.
HME Edinburgh.
- Paterson, E., B.A. Goodman, and V.C. Farmer, 1991.
The chemistry of aluminum, iron and manganese oxides in acid soils.
Soil Acidity: 97-124.
- Patrick, W.H., and A. Jugsujinda, 1992.
Sequential reduction and oxidation of inorganic nitrogen, manganese, and iron in flooded soil.
Soil Sci. Soc. Am. J. 56: 1071-1073.
- Peiffer, S., M. dos Santos Afonso, B. Wehrli, and R. Gächter, 1992.
Kinetics and mechanism of the reaction of H₂S with lepidocrocite.
Environ. Sci. Technol. 26: 2408-2413.
- Rai, D., L.E. Eary and J.M. Zachara, 1989.
Environmental chemistry of chromium.
Sci. Total Environ. 86: 15-23.
- Ritsema, C.J., and J.E. Groenenberg, 1993a.
Pyrite oxidation, carbonate weathering, and gypsum formation in a drained potential acid sulfate soil.
Soil Sci. Soc. Am. J. 57: 968-976.
- Ritsema, C.J., and J.E. Groenenberg, 1993b.
Modeling of oxygen transport and pyrite oxidation in acid sulfate soils.
J. Environ. Qual. 22: 544-554.

- Saeki, K., M. Okazaki, and S. Matsumoto, 1993.
The chemical phase changes in heavy metals with drying and oxidation of the lake sediments.
Wat. Sci. Tech. 27 (7): 1243-1251.
- Sajwan, K.S., and W.L. Lindsay, 1986.
Effects of redox on zinc deficiency in paddy rice.
Soil Sci. Soc. Am. J. 50: 1264-1269.
- Santschi, P., P. Höhener, G. Benoit, and M. Buchholtz-ten Brink, 1990.
Chemical processes at the sediment-water interface.
Mar. Chem. 30: 269-315.
- Schoonen, M.A.A., and H.L. Barnes, 1991.
Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS₂ below 100 °C.
Geochim. Cosmochim. Acta 55: 1495-1504.
- Schuman, L.M., 1986.
Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils.
Soil Sci. Soc. Am. J. 50: 1438-1442.
- Schwab, A.P., and W.L. Lindsay, 1983.
Effect of redox on the solubility and availability of iron.
Soil Sci. Soc. Am. J. 47: 201-205.
- Stumm, W., and B. Sulzberger, 1992.
The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogenous redox processes.
Geochim. Cosmochim. Acta 56: 3233-3257.
- Tack, F.M., O.W.J.J. Callewaert, and M.G. Verloo, 1996.
Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation.
Env. Pollut. 91 (2): 199-208.
- Tipping, E., and D. Cooke, 1982.
The effect of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite (α -FeOOH) in freshwaters.
Geochim. Cosmochim. Acta 46: 75-80.
- Venema, P., T. Hiemstra and W.H. van Riemsdijk, 1996a.
Comparison of different site binding models for cation sorption: Description of pH-dependency, and cation-proton exchange.
J. Colloid Interface Sci. 181: 45-59.
- Venema, P., T. Hiemstra and W.H. van Riemsdijk, 1996b.
Multisite adsorption of cadmium on goethite.
J. Colloid Interface Sci. 183: 1-13.
- Wilson, D.E., 1980.
Surface and complexation effects on the rate of Mn(II) oxidation in natural waters.
Geochim. Cosmochim. Acta 44: 1311-1317.
- Zhuang, Y., H.E. Allen and G. Fu, 1994.
Effect of aeration of sediment on cadmium binding.
Environ. Toxicol. Chem. 13 (no. 5): 717-724.

Boeken

- De Haan, F.A.M., and P.J. Zwerman, 1978.
Pollution of Soil.
in: Soil chemistry, part A; Chapter 10. G.H. Bolt and M.G.M. Bruggenwert (eds.).
Elsevier Science Publ., Amsterdam.
- Driessens, F.C.M., 1986.
Ionic solid solutions in contact with aqueous solutions.
in: Geochemical processes at mineral surfaces. J.A. Davies and K.F. Hayes (eds.). ACS Symposium Series
no. 323, ACS, Washington, DC, pp. 524-560.
- Dzombak, D.A., and F.M.M. Morel, 1990.
Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide.
Wiley & Sons, New York.
- Jenne, E.A., 1968.
Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous
Mn and Fe oxides.
in: Trace inorganics in water. *Advanc. in Chem. Ser. no 73*, ACS, Washington, DC, pp. 337-387.
- Jørgensen, S.E., S.N. Nielsen, L.A. Jørgensen, 1991.
Handbook of ecological parameters and ecotoxicology.
Elsevier, Amsterdam.
- Loeppert, R.H., L. Wei, and W.R. Ocumpaugh, 1994.
Soil factors influencing the mobilization of iron in calcareous soils.
in: Biochemistry of metal micronutrients in the rhizosphere. J.A. Manthey, D.E. Crowley and D.G. Luster
(eds.). Lewis Publishers Inc, Ann Arbor, pp. 343-360.
- McBride, M.B., 1989.
Reactions controlling heavy metal solubility.
in: *Advances in Soil Science, Volume 10*. B.A. Stewart (ed.). Springer Verlag, New York, pp. 1-47.
- Sager, M., 1992.
Chemical speciation and environmental mobility of heavy metals in sediments and soils.
in: *Hazardous metals in the environment*. M. Stoeppler (ed.). Elsevier Science Publ., Amsterdam, pp. 133-
175.
- Senesi, N., 1992.
Metal-humic substances complexes in the environment. Molecular and mechanistic aspects by multiple
spectroscopic approach.
in: *Biogeochemistry of trace metals*. D.C. Adriano (ed.). Lewis Publishers, Ann Arbor, pp. 429-496.
- Sposito, G., 1986.
Distinguishing adsorption from surface precipitation.
in: *Geochemical processes at mineral surfaces*. J.A. Davies and K.F. Hayes (eds.). ACS Symposium Series
no. 323, ACS, Washington, DC, pp. 217-228.
- Stumm, W. and J.J. Morgan, 1981.
Aquatic Chemistry.
Wiley Interscience, New York, 2nd edn., pp. 780.
- Weijden, C.H. van der, 1987.
Marine geochemistry, Volume 1, The Ocean Reservoir.
Institute of Earth Sciences, University of Utrecht, pp. 64.

Rapporten

DELFT HYDRAULICS, WAU-SSPN and AB-DLO, 1997.

Methodology for determination of heavy metal standards for soil.
Research report T2004.

Reinds, G.J., J. Bril, W. de Vries, J.E. Groenenberg and A. Breeuwsma, 1995.

Critical loads and excess loads of cadmium, copper and lead for European forest soils.
SC-DLO&AB-DLO, SC-DLO report 96.

WL, 1991a.

CHARON Manual.

Waterloopkundig Laboratorium, Delft (N.M. de Rooij and M.P.J.M. Kroot).

WL, 1991b.

HADES: Ontwikkeling en verkennende berekeningen.

Rapport onderzoek T584, Waterloopkundig Laboratorium, Delft (N.M. de Rooij).

BIJLAGEN

A Beschrijving van CHARON

1 Introduction

Chemical reactions play an important role in many natural systems. One of these natural systems is a surface water body and its sediments. A model which can describe all these chemical reactions is an important tool in water quality management. A lot of these reactions proceed so quickly that an equilibrium formulation is most appropriate to model these reactions.

For slow proceeding reactions a dynamical formulation is necessary. CHARON is a model which is capable of handling both types of reactions. In principle the model can be applied to all systems where fast and slow chemical reactions determine the systems behaviour.

CHARON was originally developed for simulation of the eutrophication of surface water.

At present CHARON is mainly used for geochemical computation in relation to the spreading of heavy metals and nutrients in soil and sediment systems.

2 Model structure and formulations

2.1 Equilibrium module

The original model CHEMEQ (CHEMical EQUilibria) was developed by the RAND corporation and used for studying the optimal composition of rocket fuels and physiological processes in the human body. The mathematical basis is given by two equations:

- mass balance equations
- mass action law, or minimization of Gibbs free energy.

The original equilibrium module has been extended at D.H.L. to include ionic strength and temperature corrections for Gibbs free energies. All chemical reactions which satisfy mass action law can be included, which means that adsorption phenomena, described by a Langmuir isotherm, can be modelled too.

As an example of an equilibrium formulation the system H₂O-CO₂ in the water phase is given: This system can be defined by:

- Components: H⁺, OH⁻, CO₂;
- Species: H⁺, OH⁻, H₂O, CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃⁼;
- Gibbs free energies for all species;
- A matrix of stoichiometric coefficients, defining each species as a linear combination of components.

The mass balance equation is given by:

$$\sum_j x_j \cdot a_{i,j} = b_i \quad (\text{for each } i) \quad (1)$$

where:

x_j = number of moles of species j

$a_{i,j}$ = stoichiometric coefficient of component i in species j

b_i = number of moles of component i

The matrix of stoichiometric coefficients is given by:

Species	Component		
	H+	OH-	CO ₂
H+	1		
OH-	1		
H ₂ O	1	1	
CO ₂		1	
H ₂ CO ₃	1	1	1
HCO ₃ ⁻		1	1
CO ₃ ⁼	-1	1	1

The free energy of each species is given by:

$$F_j = x_j \cdot (c_j + \log(xm f_j)) \quad (2)$$

where:

F_j = free energy of species j

c_j = free energy constant of species j

$xm f_j$ = mole fraction of species j (number of moles of species j divided by the total number of moles in that phase)

The free energy constants c_j can be calculated from thermodynamic data (Gibbs free energy constants or equilibrium constants) and from measurements (this last option can be performed by the model itself by making an inverse calculation). The constants used in the example are given in the next table:

Species	H+	OH-	H ₂ O	CO ₂	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁼
c value	0	0	-40.27	-6.26	-40.09	-27.78	0

As can be seen from this table three reference points are chosen as zero, which is in agreement with the fact that also three mass balance equations are given (for three components).

The free energy of the whole system is given by:

$$F_{\text{tot}} = \sum_j F_j \quad (3)$$

where:

F_{tot} = the total Gibbs free energy of the system

It can be proven that in the equilibrium state the free energy is at its minimum. The model finds this minimum, satisfying the mass balance constraints.

2.2 Slow reaction module

Slow reactions are included in the model formulation by a set of differential equations, which calculate the progress of the slow reactions. The differential equations can be zero order, first order or second order equations, where the variables at the R.H.S. can be equilibrium variables or slow reactants. The slow reaction module interacts with the equilibrium module by changing the mass balance constraints of the equilibrium module.

As an example of a slow reaction, consider the decay of BOD: assuming a first order decay, the process is described by:

$$\frac{d(\text{SR})}{dt} = -k \cdot \text{SR} + \text{in} \quad (4)$$

where:

SR = amount of slow reactant, e.g. BOD

k = first order decay coefficient (1/time)

in = inflow of slow reactant (mass/time)

The process of BOD decay can be written as a chemical reaction:



or in terms of components as given in table 1:



Changes in the number of moles of a slow reactant can be calculated with equations like (4) and so changes in the amount of equilibrium components can be calculated with equations like (6).

The solution method for the differential equations is a second order Taylor expansion approach, where the derivatives of the variables at the right hand side are calculated with:

$$\frac{d(x_i)}{dt} = \sum_j \left(\frac{\delta x_i}{\delta \text{SR}_j} \cdot \frac{d\text{SR}_j}{dt} \right) \quad (7)$$

where:

x_i = amount of equilibrium or slow reactant

$dx_i/d\text{SR}_j$ = partial derivative which can be evaluated from the Jacobian matrix with partial derivatives of species with respect to components, which is available from the solution of the equilibrium problem.

3 Use and limitations of the model.

Some of the past applications concern calculation of:

- eutrophication processes surface water
- the formation of evaporites in saline soils
- the effects of acid rain on ground water composition
- the effects of harbour sludge disposal in surface waters.
- the pH in rivers as a consequence of acid and BOD loads
- chemical speciation in complex chemical systems, where both total concentrations (e.g. total mercury content for all Hg containing species, or OH⁻ for alkalinity) and single species activity (e.g. pH for H⁺ activity) can be input to the model.
- degree of equilibrium of natural water systems with respect to solids.

The model is very flexible and hardly any problem related data are incorporated into the program code. This implies that the input consist of the whole problem definition, which is done on a very user friendly way. Moreover several utility programs were developed e.g. to pick up thermodynamic data from a large data bank and to feed them into the model input.

At present the model is still a single box model and application to systems with spatial gradients is done by coupling calculations of single boxes in series, which is only possible when a one way direction of mass transport prevails. A multidimensional version of the model where mass transport and dispersion between segments is taken into account, is under development.

4 Input

The input depends on the kind of problem to be solved:

- *Equilibrium calculations:*
 - measurements of total chemical composition (the b-vector);
 - specification of chemical species with free energy parameter (c-vector) enthalpy, electrical charge for charged species, ionic diameter, molecular weight and stoichiometric coefficients (a-matrix);
- *Dynamical calculations:*
 - specification of slow reactants and equilibrium reactants (double a matrix) and for the slow reactants the R.H.S of the differential equation (including rate coefficients etc.);
 - initial composition;
 - system morphology parameters;
 - time series for equilibrium and slow reactant loadings to the system and for meteorological conditions (wind velocity, water temperature);
- *Phytoplankton calculations:*
 - time series for global light intensity;
 - all input normally required by BLOOM II, except nutrient concentrations.

Several utility programs can be used to facilitate the model input, e.g. a program which generates a model input from a large data bank on specification of names of chemical species.

5 Output

There is no fixed output module, output is supplied on request. In principle this consists of the value of the state variables, and the fluxes calculated. Although the model calculates in the unit moles/m², the output can be given in any specified unit, like moles/liter, grams/m³ etc.

With plot utilities figures can be made where the value of state variables is plotted against time, optionally together with values of measurements.

A special utility generates a table with fluxes from input and output of the model, which gives an insight into the relative importance of processes with respect to the value of state variables.

6 Program aspects

The computer program is written in FORTRAN IV. The running time is very dependent on the kind of problem specified. The model is capable to handle problems with up to 170 species, 25 phases and 60 components.

7 References

Clasen, R.J.; The numerical solution to the chemical equilibrium problem, Rand Corporation RM-4345, 1965.

Los, F.J.; Mathematical Simulation of Algae Blooms by the Model BLOOM II, Delft Hydraulics Laboratory, R1310-7, July 1982.

Los, F.J., N.M. de Rooij, J.G.C. Smits, and J.H. Bigelow; Policy Analysis of Water Management for the Netherlands: VOL. VI, Design of Eutrophication Control Strategies, Rand Corp. and Delft Hydraulics Laboratory, N-1500/6-NETH, February 1982.

Rooij, N.M. de; A chemical model to describe nutrient dynamics in lakes, In: J. Barrica and L.R. Mur (eds.), Hypertrophic Ecosystems, Junk Publishers, 1980.

Rooij, N.M. de, Smits, J.G.C., Los, F.J., Stans, J.C., Groot, B. de, Klomp, R.; Waterkwaliteitsmodel IJsselmeer, onderzoek naar de invloed van een aantal mogelijke beheersmaatregelen op de eutrofiering van het IJsselmeer, Waterloopkundig Laboratorium, Verslag onderzoek R1552, juni 1982.

Rooij, N.M. de; CHARON: a manual. Delft Hydraulics Laboratory, 1991.

Rooij, N.M. de; Mathematical Simulation of bio-chemical processes in natural waters by the model CHARON, Delft Hydraulics Laboratory, R1310-10, 1991.

Shapley, M., Cutler, L., De Haven, J.C., Shapiro, N.; Specifications for a new jacobian package for the Rand chemical equilibrium problems, Rand Corporation RM-5426-PR, 1969.

Shapley, M., Cutler, L.;

Rand's Chemical Composition program: A manual. Rand Corporation R-495-PR, 1970.

B De chemische systeemdefinitie voor de numerieke experimenten

De modelinvoer zoals toegepast voor de berekeningen. De de bodemsamenstelling voorafgaand aan de berekeningen wordt als aparte randvoorwaarde opgegeven en ingelezen uit de file x.out. Na afloop van de berekening wordt een nieuwe x.out weggeschreven met de nieuwe concentraties. Deze file kan weer gebruikt worden in vervolgberekeningen.

Modelinvoer

CLEAR

Complete invoerfile voor AS, CD, CU, CR, PB
 CR alleen als driewaardig CR opgenomen
 Langzame reacties voor FESS, FEOOHA en VIVIAN
 Ook langzame reacties zware metalen -> SULFIDEN, HYDROXIDEN
 Eerste orde afbraak voor organisch materiaal
 1-D schematisatie; 80 segmenten
 Hydrologie met wisselende grondwaterstand wordt ingelezen uit files FLOWC.UNF en FLOWS.INP
 Randconcentratie opgelegd voor o.a. aanvoer zuurstof, sulfaat en HUM
 Concentraties worden per segment ingelezen en weggeschreven in de file X.OUT
 Er is zuurstof- en CO₂ reaeratie tussen de bodematmosfeer in de onverzadigde zone en het poriewater in deze zone
 Er vindt zowel diffusief als advectief transport plaats

FILES

11 dum11i
 12 flows.inp
 13 dum13i
 73 x.out

END

ROWS

CR+++

FE+++ 2.0

CA++

CD++

CU++

PB++

H2O

OH- 1.0

PO4---

CO2

SO4--

O2

CL-

NA+

ASOH3

HHUM

CACEC

FEADS

OMSOR

END

MATRIX

WATER

H2O	-40.2647	1.00H2O		
CR+++	0.0000	1.00CR+++		
FE+++	0.0000	1.00FE+++		
CA++	0.0000	1.00CA++		
CD++	0.0000	1.00CD++		
CU++	0.0000	1.00CU++		
PB++	0.0000	1.00PB++		
H+	0.0000	1.00H2O	-1.00OH-	
PO4---	0.0000	1.00PO4---		
CO3--	0.0000	1.00CO2	2.00OH-	-1.00H2O
SO4--	0.0000	1.00SO4--		
CL-	0.0000	1.00CL-		
NA+	0.0000	1.00NA+		
OH-	0.0000	1.00OH-		
ASOH3	0.0000	1.00ASOH3		

HHUM	0.0000	1.00HHUM				
O2	137.5119	1.00O2				
CO2	-6.2184	1.00CO2				
HCO3-	-27.7996	1.00OH-	1.00CO2			
HUM	13.8486	1.00HHUM	-1.00H2O	1.00OH-		
HCL	10.0292	1.00H2O	-1.00OH-	1.00CL-		
CH4	-7.3430	1.00CO2	2.00H2O	-2.00O2		
HP04--	-32.4535	1.00P04---	1.00H2O	-1.00OH-		
H2P04-	-52.9796	2.00H2O	-2.00OH-	1.00P04---		
H3P04	-62.0618	3.00H2O	-3.00OH-	1.00P04---		
S0	46.5675	1.00S04--	-1.50O2	1.00H2O	-2.00OH-	
S--	82.4117	1.00S04--	-2.00O2			
S2--	127.4242	2.00S04--	-3.50O2	1.00H2O	-2.00OH-	
HS-	47.4048	1.00S04--	1.00H2O	-1.00OH-	-2.00O2	
H2S	25.0090	1.00S04--	2.00H2O	-2.00OH-	-2.00O2	
HSO4-	-8.5918	1.00H2O	-1.00OH-	1.00S04--		
H2SO4	-5.7305	2.00H2O	-2.00OH-	1.00S04--		
SO3--	40.8202	1.00S04--	-0.50O2			
H3ASO4	12.5399	1.00ASOH3	0.50O2			
H2ASO4	20.4616	1.00ASOH3	0.50O2	-1.00H2O	1.00OH-	
HASO4-	40.5042	1.00ASOH3	0.50O2	-2.00H2O	2.00OH-	
ASS2-	145.9345	1.00ASOH3	2.00S04--	-3.00OH-	-4.00O2	
H2A2S3	189.8950	2.00ASOH3	3.00S04--	-6.00OH-	-6.00O2	
H2A2S3	189.8950	1.00H2O				
AS2S4	285.6189	2.00ASOH3	4.00S04--	-6.00OH-	-8.00O2	
ASHUM	-1.79	1.00ASOH3	1.00HHUM	-1.00H2O	-2.00OH-	
CACO3	-11.2697	1.00CA++	1.00CO2	2.00OH-	-1.00H2O	
CAHCO3	-34.1187	1.00CA++	1.00OH-	1.00CO2		
CAOH+	-7.0650	1.00CA++	1.00OH-			
CACL+	-5.3981	1.00CA++	1.00CL-			
CAPO4-	-18.8890	1.00CA++	1.00P04---			
CAHPO4	-42.3416	1.00CA++	1.00P04---	1.00H2O	-1.00OH-	
CAH2P+	-60.4040	1.00CA++	2.00H2O	-2.00OH-	1.00P04---	
CASO4	-9.3332	1.00CA++	1.00S04--			
CAHUM	2.0032	1.00CA++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.00OH-	
CDCL+	-10.2889	1.00CD++	1.00CL-			
CDCL2	-15.7875	1.00CD++	2.00CL-			
CDOH+	-14.5898	1.00CD++	1.00OH-			
CDOHCL	-23.2164	1.00CD++	1.00OH-	1.00CL-		
CDCO3	-14.0328	1.00CD++	1.00CO2	2.00OH-	-1.00H2O	
CDHS+	24.6452	1.00CD++	1.00S04--	1.00H2O	-1.00OH-	
CDHS+	24.6452	-2.00O2				
CDHS2	48.7147	1.00CD++	2.00S04--	2.00H2O	-2.00OH-	
CDHS2	48.7147	-4.00O2				
CDSAQ	40.6996	1.00CD++	1.00S04--	-2.00O2		
CDHUM	-0.6908	1.00CD++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.00OH-	
CROH++	-27.0378	1.00CR+++	1.00OH-			
CROH2+	-50.1612	1.00CR+++	2.00OH-			
CROH3	-68.8334	1.00CR+++	3.00OH-			
CUHS	3.1140	1.00CU++	-2.25O2	0.50H2O	1.00S04--	
CUHS2-	32.1378	1.00CU++	-4.25O2	1.50H2O	-1.00OH-	
CUHS2-	32.1378	2.00S04--				
CUCO3	-19.8814	1.00CU++	1.00CO2	-1.00H2O	2.00OH-	
CUOH+	-18.5182	1.00CU++	1.00OH-			
CUOH2	-35.1023	1.00CU++	2.00OH-			
CU2OH2	-52.6604	2.00CU++	2.00OH-			
CUS	15.4899	1.00CU++	1.00S04--	-2.00O2		
CU2HUM	-8.1281	1.00CU++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.00OH-	
FE++	-29.9635	1.00FE+++	-0.25O2	-0.50H2O	1.00OH-	
FECO3	-46.1838	1.00FE+++	-0.25O2	-1.50H2O	3.00OH-	
FECO3	-46.1838	1.00CO2				
FEHCO3	-67.9303	1.00FE+++	-0.25O2	-0.50H2O	2.00OH-	
FEHCO3	-67.9303	1.00CO2				
FEH2PO	-93.1767	1.00FE+++	-0.25O2	1.50H2O	-1.00OH-	
FEH2PO	-93.1767	1.00P04---				
FEOH+	-44.7539	1.00FE+++	-0.25O2	-0.50H2O	2.00OH-	
FEOH2	-65.5264	1.00FE+++	-0.25O2	-0.50H2O	3.00OH-	
FEHSS	53.7329	1.00FE+++	-4.25O2	0.50H2O	2.00S04--	
F3CO32	-61.2228	1.00FE+++	2.00CO2	4.00OH-	-2.00H2O	
FEOH3	-81.1134	1.00FE+++	3.00OH-			
FEOH4	-94.6097	1.00FE+++	4.00OH-			
PBCO3	-20.1347	1.00PB++	1.00CO2	2.00OH-	-1.00H2O	
PBCO32	-31.7267	1.00PB++	2.00CO2	4.00OH-	-2.00H2O	
PBHCO3	-39.1844	1.00PB++	1.00CO2	1.00OH-		
PBOH+	-18.4952	1.00PB++	1.00OH-			

	PBSAQ	29.3151	1.00PB++	1.00SO4--	-2.00O2	
CACO3A						
	CACO3A	-27.2827	1.00CA++	1.00CO2	2.00OH-	-1.00H2O
CROH3S						
	CROH3S	-85.3526	1.00CR+++	3.00OH-		
FECO3S						
	FECO3S	-60.1015	1.00FE+++	-0.25O2	-1.50H2O	3.00OH-
	FECO3S	-60.1015	1.00CO2			
VIVIAN						
	VIVIAN	-514.8229	3.00FE+++	-0.75O2	6.50H2O	3.00OH-
	VIVIAN	-514.8229	2.00PO4---			
CEC						
	CACEC	0.0000	1.00CACEC			
	HCEC	-10.0673	1.00CACEC	1.00H2O	-1.00OH-	-0.50CA++
	NACEC	-0.7994	1.00CACEC	1.00NA+	-0.50CA++	
	CDCEC	-31.5098	1.00CACEC	1.00CD++	1.00OH-	-0.50CA++
	CUCEC	-34.8486	1.00CACEC	1.00CU++	1.00OH-	-0.50CA++
	CRCEC	-55.8464	1.00CACEC	1.00CR+++	2.00OH-	-0.50CA++
	PBCEC	-31.7631	1.00CACEC	1.00PB++	1.00OH-	-0.50CA++
FEADS						
	FEADS	0.0000	1.00FEADS			
	PFE1	-43.0000	1.00FEADS	1.00PO4---	1.00H2O	-1.00OH-
	PFE2	-69.0000	1.00FEADS	2.00H2O	-2.00OH-	1.00PO4---
	AS3FE	-11.0003	1.00FEADS	1.00ASOH3		
OMSOR						
	OMSOR	0.0000	1.00OMSOR			
	OMAS	-8.6171	1.00OMSOR	1.00ASOH3		
CDS						
	CDSS	13.8184	1.00CD++	1.00SO4--	-2.00O2	
CUS						
	CUSS	-9.4949	1.00CU++	1.00SO4--	-2.00O2	
PBS						
	PBSS	9.7889	1.00PB++	1.00SO4--	-2.00O2	
CO_PY						
	FESS	4.4475	1.00FE+++	-2.25O2	-0.50H2O	1.00OH-
	FESS	4.4475	1.00SO4--			
	ASS	106.6635	1.00ASOH3	1.00SO4--	-0.50H2O	-2.00OH-
	ASS	52.7	-2.25O2			
CO_HY						
	FEOOHA	-69.3254	1.00FE+++	-1.00H2O	3.00OH-	
	AS_HY	153.3	2.00ASOH3	1.00O2	-3.00H2O	
	CD_HY	-44.9	1.00CD++	2.00OH-		
	CU_HY	-55.3	1.00CU++	2.00OH-		
	PB_HY	-46.8	1.00PB++	2.00OH-		
ORGMAT						
	CH2O	0.0000	1.00CO2	-1.00O2		
AIR						
	CO2A	-13.5535	1.00CO2			
	O2A	125.3000	1.00O2			
SLOWMIN						
	VIVIAS		3.00FE+++	-0.75O2	6.50H2O	3.00OH-
	VIVIAS		2.00PO4---			
	FEOOHS		1.00FE+++	-1.00H2O	3.00OH-	
	AS_HYS		2.00ASOH3	1.00O2	-3.00H2O	
	CR_SLO		1.00CR+++	3.00OH-		
	CD_HYS		1.00CD++	2.00OH-		
	CU_HYS		1.00CU++	2.00OH-		
	PB_HYS		1.00PB++	2.00OH-		
	FESS_S		1.00FE+++	-2.25O2	-0.50H2O	1.00OH-
	FESS_S		1.00SO4--			
	ASS_S		1.00ASOH3	1.00SO4--	-0.50H2O	-2.00OH-
	ASS_S		-2.25O2			
	CDSS_S		1.00CD++	1.00SO4--	-2.00O2	
	CUSS_S		1.00CU++	1.00SO4--	-2.00O2	
	PBSS_S		1.00PB++	1.00SO4--	-2.00O2	
END						
CJCORRNEW						
WATER						
	CR+++	3.0000	9.0000	0.0000		
	FE+++	3.0000	9.0000	0.0000		
	CA++	2.0000	6.0000	0.0000		
	CD++	2.0000	5.5000	0.0000		
	CU++	2.0000	5.5000	0.0000		
	PB++	2.0000	5.5000	0.0000		
	H+	1.0000	9.0000	0.0000		

PO4---	-3.0000	4.0000	0.0000
CO3--	-2.0000	4.5000	0.0000
SO4--	-2.0000	4.0000	0.0000
CL-	-1.0000	3.0000	0.0000
NA+	1.0000	4.0000	0.0000
OH-	-1.0000	3.5000	0.0000
ASOH3	0.0000	0.0000	0.0000
HHUM	-1.0000	5.0000	0.0000
H2O	0.0000	0.0000	-22.5255
O2	0.0000	0.0000	180.8419
CO2	0.0000	0.0000	13.4528
HCO3-	-1.0000	4.1000	-6.1053
HUM	-2.0000	4.1000	0.0000
HCL	0.0000	0.0000	31.4462
CH4	0.0000	0.0000	-41.1012
HPO4--	-2.0000	4.1000	-5.9584
H2PO4-	-1.0000	4.1000	-7.6295
H3PO4	0.0000	0.0000	-4.4224
S0	0.0000	0.0000	-4.3211
S--	-2.0000	4.1000	9.0136
S2--	-2.0000	4.1000	3.5109
HS-	-1.0000	4.1000	-11.4104
H2S	0.0000	0.0000	-20.3565
HSO4-	-1.0000	4.1000	8.2878
H2SO4	0.0000	0.0000	0.0000
SO3--	-2.0000	4.1000	17.6389
H3ASO4	0.0000	0.0000	28.1379
H2ASO4	-1.0000	4.1000	25.2853
HASO4-	-2.0000	4.1000	26.5850
ASS2-	-1.0000	4.1000	0.0000
H2A2S3	0.0000	0.0000	0.0000
AS2S4	-2.0000	4.1000	0.0000
ASHUM	0.0000	0.0000	0.0000
CACO3	0.0000	0.0000	6.8024
CAHCO3	1.0000	4.1000	3.0265
CAOH+	1.0000	4.1000	2.0086
CACL+	1.0000	4.1000	0.0000
CAPO4-	-1.0000	4.1000	5.2326
CAHPO4	0.0000	0.0000	-0.3882
CAH2P+	1.0000	4.1000	-1.8905
CASO4	0.0000	0.0000	2.7851
CAHUM	0.0000	0.0000	0.0000
CDCL+	1.0000	4.1000	0.9959
CDCL2	0.0000	0.0000	2.0930
CDOH+	1.0000	4.1000	-0.4135
CDOHCL	0.0000	0.0000	-15.1745
CDCO3	0.0000	0.0000	0.0000
CDHS+	1.0000	4.1000	0.0000
CDHS2	0.0000	0.0000	0.0000
CDSAQ	0.0000	0.0000	0.0000
CDHUM	0.0000	0.0000	0.0000
CROH++	2.0000	6.1000	-1.7048
CROH2+	1.0000	4.1000	-11.0560
CROH3	0.0000	0.0000	-6.8530
CUHS	0.0000	0.0000	0.0000
CUHS2-	-1.0000	4.1000	0.0000
CUCO3	0.0000	0.0000	0.0000
CUOH+	1.0000	4.1000	0.0000
CUOH2	0.0000	0.0000	0.0000
CU2OH2	2.0000	6.1000	-15.4463
CUS	0.0000	0.0000	0.0000
CU2HUM	0.0000	0.0000	0.0000
FE++	2.0000	6.1000	-16.3730
FECO3	0.0000	0.0000	0.0000
FEHCO3	1.0000	4.1000	0.0000
FEH2PO	1.0000	4.1000	0.0000
FEOH+	1.0000	4.1000	-16.6177
FEOH2	0.0000	0.0000	-13.2081
FEHSS	-1.0000	4.1000	0.0000
F3CO32	-1.0000	4.1000	0.0000
FEOH3	0.0000	0.0000	0.0000
FEOH4	-1.0000	4.1000	0.0000
PBCO3	0.0000	0.0000	0.0000
PBCO32	-2.0000	4.1000	0.0000
PBHCO3	1.0000	4.1000	0.0000

	PBOH+	1.0000	4.1000	0.0000	
	PBSAQ	0.0000	0.0000	0.0000	
CACO3A					
	CACO3A	0.0000	0.0000	5.1819	
CROH3S					
	CROH3S	0.0000	0.0000	-21.5718	
FECO3S					
	FECO3S	0.0000	0.0000	-6.0091	
VIVIAN					
	VIVIAN	0.0000	0.0000	0.0000	
CEC					
	CACEC	0.0000	0.0000	0.0000	
	HCEC	0.0000	0.0000	0.0000	
	NACEC	0.0000	0.0000	0.0000	
	CDCEC	0.0000	0.0000	0.0000	
	CUCEC	0.0000	0.0000	0.0000	
	CRCEC	0.0000	0.0000	0.0000	
	PBCEC	0.0000	0.0000	0.0000	
FEADS					
	FEADS	0.0000	0.0000	0.0000	
	PFE1	-2.0000	4.1000	0.0000	
	PFE2	-1.0000	4.1000	0.0000	
	AS3FE	0.0000	0.0000	0.0000	
OMSOR					
	OMSOR	0.0000	0.0000	0.0000	
	OMAS	0.0000	0.0000	0.0000	
CDS					
	CDSS	0.0000	0.0000	-39.0250	
CUS					
	CUSS	0.0000	0.0000	-51.9377	
PBS					
	PBSS	0.0000	0.0000	-44.1564	
CO_PY					
	FESS	0.0000	0.0000	-25.0827	
	ASS	0.0000	0.0000	4.6081	
CO_HY					
	FEOOHA	0.0000	0.0000	-20.3565	
	AS_HY	0.0000	0.0000	132.9755	
	CD_HY	0.0000	0.0000	-9.9926	
	CU_HY	0.0000	0.0000	-19.3100	
	PB_HY	0.0000	0.0000	-21.4368	
ORGMAT					
	CH2O	0.0000	0.0000	0.0000	
AIR					
	CO2A	0.0000	0.0000	21.6376	
	O2A	0.0000	0.0000	185.5715	
END					
ACTIVITY					
SLOWINPUT					
CO2A	2	1.0	CO2	55510.	55510.
O2A	2	1.0	O2	55510.	55510.
CH2O	3	1.0	CH2O	- .00000027	
VIVIAS	5	1.0	VIVIAN	0.68	0.999
FEOOHS	5	1.0	FEOOHA	0.15	0.999
AS_HYS	5	1.0	AS_HY	0.15	0.999
CR_SLO	5	1.0	CROH3S	0.15	0.999
CD_HYS	5	1.0	CD_HY	0.15	0.999
CU_HYS	5	1.0	CU_HY	0.15	0.999
PB_HYS	5	1.0	PB_HY	0.15	0.999
FESS_S	5	1.0	FESS	0.68	0.999
ASS_S	5	1.0	ASS	0.68	0.999
CDSS_S	5	1.0	CDSS	0.68	0.999
CUSS_S	5	1.0	CUSS	0.68	0.999
PBSS_S	5	1.0	PBSS	0.68	0.999
END					
SOLVE					
TRAMD IMPLI2					
X					
END					
SOLVE ALL					
RATES					
CO2A	275500.	275500.		1	
O2A	275500.	275500.		1	
END					
OUTPUTUNF					

H2O	1.0
O2A	1.0
CO2A	1.0
O2	1.0
CO2	1.0
HCO3-	1.0
CH4	1.0
HUM	1.0
HHUM	1.0
CL-	1.0
PO4---	1.0
S--	1.0
HS-	1.0
H2S	1.0
SO4--	1.0
HSO4-	1.0
H2SO4	1.0
HASO4-	1.0
ASS2-	1.0
H2A2S3	1.0
ASHUM	1.0
CD++	1.0
CDCL+	1.0
CDSAQ	1.0
CDHUM	1.0
CU++	1.0
CUHS	1.0
CUHS2-	1.0
CUS	1.0
CU2HUM	1.0
CROH++	1.0
CROH2+	1.0
CROH3	1.0
FE++	1.0
FE+++	1.0
PB++	1.0
PBCO3	1.0
PBSAQ	1.0
CACO3A	1.
VIVIAN	1.
VIVIAS	1.
PFE1	1.
PFE2	1.
FESS	1.
FESS_S	1.
FECO3S	1.
ASS	1.
ASS_S	1.
CDSS	1.
CDSS_S	1.
CUSS	1.
CUSS_S	1.
PBSS	1.
PBSS_S	1.
FEOOHA	1.
FEOOHS	1.
AS_HY	1.
AS_HYS	1.
CD_HY	1.
CD_HYS	1.
CU_HY	1.
CU_HYS	1.
PB_HY	1.
PB_HYS	1.
CROH3S	1.
CR_SLO	1.
CDCEC	1.
CUCEC	1.
CRCEC	1.
PBCEC	1.
AS3FE	1.
OMAS	1.
END	
H2O	1.
CA++	1.

```

ASOH3  1.
CD++   1.
CU++   1.
CR+++  1.
FE+++  1.
PB++   1.
PO4--- 1.
SO4--  1.
HHUM   1.
O2     -1.
CA++   -1.
ASOH3  -1.
CD++   -1.
CU++   -1.
CR+++  -1.
FE+++  -1.
PB++   -1.
CACEC  -1.
PO4--- -1.
SO4--  -1.
END
BNDALL
1.0    D-12
      /* set boundary concentration inflow */
BND
H2O    5.551000D+04  1
CA++   2.0           1
HCO3-  2.5           1
CO2    .01224       1
O2     .3            1
SO4--  .2            1
CL-    3.0           1
NA+    3.0           1
HUM    .25           1
END
DELTIME
0.5
TIME
365.
PEROUT
4
TIMEDEP
END
TOLIMP 1.75         2.
999999
70 1.00 1.00
EXIT
    
```




• Delft

waterloopkundig laboratorium | wl.

Rotterdamseweg 185
postbus 177
2600 MH Delft
telefoon 015 285 85 85
telefax 015 285 85 82
telex 38176 hydel-nl
e-mail info@wldelft.nl
internet www.wldelft.nl

