

Speurwerk

Experimenteel onderzoek naar de remobilisatie van zware metalen

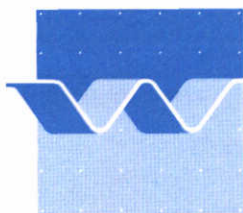
Uitvoering experimenten vaststellen mobilisatie onder wisselende chemische en fysische omstandigheden

oktober 1997

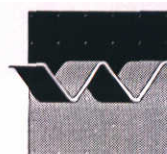
Experimenteel onderzoek naar de remobilisatie van zware metalen

Uitvoering experimenten vaststellen mobilisatie onder wisselende
chemische en fysische omstandigheden

A.J. Wijdeveld



waterloopkundig laboratorium | WL



KLANT : WL, Delft Hydraulics , in samenwerking met RIZA Dordrecht

TITEL : Experimenteel onderzoek naar de remobilisatie van zware metalen

SAMENVATTING :

De in de carrousel uitgevoerde experimenten zijn een vervolg geweest op de verkennende studie T1602. In de verkennende studie is ingegaan op de toepasbaarheid van de overwegend voor fysisch onderzoek ontworpen experimentele faciliteiten van het WL voor multidisciplinair onderzoek. Hieruit kwam naar voren dat de carrousel redelijk geschikt lijkt voor chemisch onderzoek naar het gedrag van zware metalen op het grensvlak waterbodem/waterkolom.

In deze studie is verder ingegaan op de geschiktheid van de carrousel voor chemisch onderzoek en is in samenwerking met het RIZA een pilot experiment uitgevoerd. In dit pilot experiment is gewerkt met monster uit het veld (Haringvlietslib). In de experimenten zijn een aantal chemische en fysische parameters gevarieerd. De experimentele data is vervolgens gebruikt om het bij WL gebruikte numerieke modelinstrumentarium voor chemische modellering (CHARON) te toetsen aan de meetdata. Na calibratie van CHARON op de meetdata is CHARON gebruikt om het verloop van de concentratie te verklaren.

Wegens problemen met de fosfaatanalyses heeft de nadruk gelegen op het gedrag van de zware metalen cadmium en zink. De in de carrousel gemeten opgeloste concentraties voor de zware metalen waren hoger dan in de literatuur gerapporteerd. Ook het effect van een verhoogde saliniteit op de opgeloste concentratie was vele malen sterker dan op grond van literatuurwaarden verwacht werd. De combinatie van experimenten met een numeriek modelinstrumentarium was nuttig om de processen welke voor de hogere opgeloste zware metaalconcentratie verantwoordelijk waren beter in beeld te brengen.

De verkennende studie T1602 en de huidige pilotstudie hadden eveneens tot doel om aan te tonen dat de bij WL beschikbare faciliteiten multidisciplinair ingezet kunnen worden en dat WL de benodigde kennis en middelen in huis heeft om vernieuwend experimenteel onderzoek uit te voeren in aanvulling op het toepassen van numerieke modellen. Het naar buiten uitdragen van deze kennis en het aftasten van de marktinteresse voor dit type onderzoek was tevens een belangrijk punt in het speurwerkonderzoek. Hiertoe worden de resultaten van het carrousel onderzoek gepresenteerd op het symposium bodembreed, en is er een basis gelegd voor vervolgonderzoek in samenwerking met het RIZA, RIKZ en Rijkswaterstaat, Directie Zuid-Holland.

REFERENTIES : Speurwerk WL

REV.	AUTEUR	DATUM	OPMERKINGEN	REVIEW	GOEDKEURING
	A.J. Wijdeveld <i>AW</i>	29-10-1997	geen	N.M. de Rooij <i>R</i>	P. C.G. Glas <i>PG</i>
TREFWOORD(EN)			INHOUD		STATUS
carrousel, experimenteel onderzoek, bodem/water uitwisseling			TEKST :		<input type="checkbox"/> VOORLOPIG
			TABELLEN :		<input type="checkbox"/> CONCEPT
			FIGUREN :		<input checked="" type="checkbox"/> DEFINITIEF
			APPENDICES :		
			PROJECTNUMMER:		T2006.20

Inhoud

Voorwoord	1
Samenvatting	2
Inleiding	4
Doelstelling	6
1 Fase 1: Verkennend onderzoek	1-1
2 Fase 2: Experimenten ter controle geschiktheid carousel	2-1
2.1 Inleiding, resultaten fase 1.....	2-1
2.2 Zuurstofgebruik in waterkolom bij oxydatie van een waterbodem.....	2-1
2.3 Concentraties fosfaat, cadmium, koper en zink in carousel.....	2-3
3 Fase 2: Experimenten ter bepaling mobilisatie zware metalen en fosfaat	3-1
3.1 Inleiding, te meten parameters.....	3-1
3.2 Overzicht experimenten.....	3-2
3.2.1 Chemische modelvariatie.....	3-3
3.2.2 Fysische modelvariatie.....	3-3
3.2.3 Evaluatie evenwichtssnelheid bodem/water uitwisseling.....	3-4
4 Fase 2: Modelopzet	4-1
4.1 Inleiding.....	4-1
4.2 Toepassing CHARON voor zware metalen.....	4-1
5 Resultaten	5-1
5.1 Experimenten ter controle geschiktheid carousel.....	5-1
5.1.1 Zuurstofgebruik zonder waterbodem.....	5-1
5.1.2 Zuurstofgebruik met waterbodem.....	5-2
5.1.3 Bepaling geschiktheid carousel voor onderzoek zware metalen.....	5-3
5.2 Experimenten ter bepaling mobilisatie zware metalen en fosfaat.....	5-8
5.2.1 Chemische modelvariatie.....	5-8
5.2.2 Fysische modelvariatie.....	5-11
5.2.3 Evaluatie evenwichtssnelheid bodem/water uitwisseling.....	5-12
5.3 Modelresultaten.....	5-14
5.3.1 Resultaten modellering fosfaat met HADES.....	5-14
5.3.2 Resultaten modellering cadmium en zink met CHARON.....	5-14

6 Conclusies	6-1
6.1 Uitvoering chemisch experimenteel onderzoek door WL	6-1
6.2 Gebruik WL modelinstrumentarium in samenhang met experimenteel onderzoek	6-1
7 Aanbevelingen	7-1
8 Literatuur	8-1

Voorwoord

De volgende personen hebben een bijdrage geleverd aan het project:

- Bertie van der Heijdt (RIZA Dordrecht)
- Gertjan Zwolsman (RIZA Dordrecht)
- Wilfried van Gogh (RIZA Lelystad)
- Joop Tempelaars (Ministerie van Verkeer en Waterstaat, Directie Zuid Holland, Meetdistrict Oost)

WL-projectteam bestond uit:

- Maarten Ouboter (projectleider 1^e fase, opzet projectplan, inhoudelijke begeleiding)
- John Cornelisse (opzet projectplan, inhoudelijke begeleiding fysische aspecten)
- Nico de Rooij (inhoudelijke begeleiding chemische aspecten)
- Max Karelse (uitvoering fase 1 en schriftelijke rapportage fase 1)
- Arjan Wijdeveld (projectleider 2^e fase, opzet projectplan, aansturing experimenten fase 1 en 2 en schriftelijke rapportage fase 1 en 2)

Het aanpassen van de carrousel en monstername is uitgevoerd door:

- Erik van Velzen (aanbrengen analyse apparatuur en uitvoering experimenten)
- Kees Koree (aanpassing carrousel en beheer computerapparatuur)
- William Lustig (aanpassen carrousel)
- Dik Spaargaren (aanpassen carrousel)

Samenvatting

Inleiding

WL heeft een breed scala aan experimentele faciliteiten, welke tot voor kort met name ingezet zijn voor fysisch onderzoek. In de nieuwe opzet van WL staat een meer multidisciplinair gerichte benutting van de aanwezige faciliteiten centraal. Een multidisciplinaire aanpak verbreed het kennisterrein en legt relaties tussen de verschillende disciplines bloot. In dit kader is een fysisch/chemisch onderzoek gestart in de slibcarrousel. In fase 1 heeft een pilot onderzoek naar de geschiktheid van de carrousel voor zware metaal onderzoek plaatsgevonden. Dit rapport betreft fase 2, waar een uitgebreidere evaluatie van de geschiktheid van de carrousel heeft plaatsgevonden en aanvullend onderzoek is uitgevoerd naar de reactiekinetiek van bodem/water uitwisseling voor zware metalen en het effect van een toenemende saliniteit op de mobiliteit van zware metalen en fosfaat.

Doelstelling

Deze studie had meerdere doelstellingen:

1. Het testen van de geschiktheid van de carrousel voor chemisch onderzoek naar het gedrag van zware metalen en fosfaat.
2. Het opzetten en uitvoeren van chemisch en fysisch onderzoek met als doel een beter inzicht verkrijgen in de bodem/water uitwisseling
3. Het gebruiken van de analysesresultaten voor de evaluatie van het bij WL toegepaste numeriek modelinstrumentarium.
4. Het vaststellen in hoeverre numerieke modellen kunnen bijdragen aan het inschatten van de gevolgen van een verandering in het systeem, gebaseerd op vaak beperkt beschikbare velddata.
5. Het aangaan van samenwerkingsverbanden op het gebied van experimenteel onderzoek en het kweken van interesse in gecombineerd experimenteel/modelmatig onderzoek bij potentiële opdrachtgevers.

Contacten

Als onderzoekspartner is contact gelegd met RIZA Dordrecht. Wegens de opzet van het experimenteel onderzoek (verzouting waterkolom) was RIZA Dordrecht een goede keuze wegens de betrokkenheid van RIZA bij de evaluatie van de gevolgen van een gewijzigd sluisbeheer bij de Haringvliet sluizen. Behalve experimentele faciliteiten heeft RIZA Dordrecht tevens ervaring met het toegepaste numerieke modelinstrumentarium. Bovendien heeft RIZA Dordrecht goede contacten met de Directie Waterstaat provincie Zuid Holland, waar de problematiek van zoutintrusie in een zoetwatersysteem momenteel speelt. De zware metaal en nutriënt analyses voor dit onderzoek zijn door het RIZA uitgevoerd.

Resultaten

De carrousel lijkt geschikt voor de uitvoering van chemisch onderzoek naar het gedrag van zware metalen. Ook voor fosfaat lijkt de carrousel geschikt te zijn, echter een aantal hoge concentraties in de carrousel kunnen momenteel niet verklaart worden. Het aanpassen van de carrousel voor chemisch onderzoek was geslaagd. Belangrijke parameters zoals de pH en zuurstofgehalte in de waterkolom konden permanent gemeten worden. Ook aanpassingen op het gebied van monsternamen waren succesvol.

Het experiment ter vaststelling van de invloed van de saliniteit op de mobilisatie van zware metalen en fosfaat was redelijk succesvol. Verhoging van de saliniteit leidde tot een afnemende bodemstabiliteit en een zeer sterk toenemend zwevend slib gehalte. De afnemende bodemstabiliteit kan verklaart worden een verschuiving in de bezetting van het kleicomplex door een andere kation bezetting. De veranderde kleicomplex bezetting werd door het numerieke model (CHARON) voorspelt. De analyseresultaten waren minder eenduidig, maar zowel cadmium als zink werden bij een saliniteit van meer dan 25% zeewater in verhoogde concentratie in oplossing aangetoond, wat ten dele terug te voeren is op desorptie vanaf het kleicomplex. Het effect van veranderende kleibezetting op de bodemstabiliteit toont de interactie tussen fysica en chemie van het systeem aan. Hierbij is het numeriek chemisch modelinstrumentarium een belangrijk hulpmiddel bij de kwantificering van de optredende processen.

Ook op het gebied van het voorspellen van opgeloste zware metaalgehalten kwamen metingen en modelresultaten redelijk overeen. Wel lieten de meetresultaten een grote spreiding zien en week met name de concentratie in oplossing in een 100% zeewater systeem af van de modelvoorspelling. Door de grote spreiding in de analyseresultaten moet de verklaring voor deze afwijking in eerste instantie in de metingen gezocht worden. Een betere monsteropwerking, een betere conservering en een snellere analyse moeten de betrouwbaarheid van de metingen verhogen.

De fosfaat analyses zijn wegens een communicatie stoornis niet uitgevoerd. Er kan dan ook geen uitspraak gedaan worden over fosfaat mobilisatie. Om deze reden heeft ook geen verdere fosfaat modellering plaatsgevonden.

Alleen voor cadmium werd op een tijdschaal van een half uur tot vier dagen een lichte toename van de concentratie in oplossing in de carousel waargenomen. Voor zink werd een dergelijk kinetische effect niet waargenomen. Het effect van de contacttijd van de waterfase met de slibbodem lijkt dan ook gering en het aanhouden van een contacttijd van twee dagen volstaat om zowel cadmium als zink in redelijke mate van evenwicht te meten.

Conclusies en aanbevelingen

Het onderzoek heeft aangetoond dat gecombineerd fysisch/chemisch onderzoek zinvol is en dat WL beschikt over faciliteiten waarmee dergelijk gecombineerd onderzoek mogelijk is. De toepassing van numerieke modellen vergroot het inzicht in de optredende processen en heeft dan ook een grote toegevoegde waarde.

Het experimentele deel van het onderzoek heeft het belang aangetoond van een onderzoekspartner met een snelle verwerking van de monsters. Hoewel de inhoudelijke inbreng van het RIZA zeer waardevol en nuttig was, heeft het feit dat op de analyse-resultaten van het laboratorium van het RIZA meer dan drie maanden gewacht moest worden voor grote vertraging en moeizame terugkoppeling en bijsturing van de experimenten gezorgd. Op dit punt moeten duidelijkere afspraken gemaakt worden.

Hoewel de mogelijkheid tot in-situ metingen en automatische monsternamen in de carousel zeer geschikt is voor goede, reproduceerbare metingen, geeft de monsteropwerking momenteel nog een te groot risico op contaminatie. Uitbesteding van de monsteropname of het inrichten van een clean-room met een laminaire flowkast strekt dan ook tot aanbeveling.

Inleiding

In het kader van de nieuwe, meer multidisciplinair gerichte, richting voor het experimenteel onderzoek dat door WL wordt uitgevoerd is een speurwerkonderzoek uitgevoerd naar de mobilisatie van zware metalen en fosfaat uit een waterbodem onder wisselende chemische en fysische omstandigheden. Er is voor dit onderzoek gebruik gemaakt van de slibcarrousel, een van oorsprong voor fysisch onderzoek ontworpen modelinstrument.

De keuze voor de slibcarrousel voor dit type onderzoek heeft te maken met de unieke mogelijkheid om tegelijkertijd fysische parameters zoals de stroomsnelheid van het water (en daarmee de erosie en sedimentatie van de waterbodem) en chemische parameters zoals pH, zuurstof en opgeloste/vaste concentratie van verontreinigingen te meten op een schaal welke tussen "gewone" laboratoriummetingen (bekerglas) en de veldsituatie in liggen. Bovendien was de slibcarrousel recentelijk gerenoveerd, waarbij bijna het complete contactoppervlak in de carrousel door het kunststof vervangen is. Dit laatste maakt de carrousel minder geschikt voor organische verontreinigingen, maar wel geschikt voor metingen aan zware metalen. Organische micro-verontreinigingen binden namelijk sterk aan de meeste kunststof oppervlaktes. Metalen hebben dit probleem in veel mindere mate.

Het speurwerkonderzoek bestaat uit meerdere fasen. In fase 1 is de carrousel op hoofdpunten geschikt gemaakt voor onderzoek naar het gedrag van zware metalen en heeft een evaluatie plaatsgevonden van de geschiktheid van de carrousel voor chemisch onderzoek aan de hand van de analyse van een groot aantal zware metalen. De resultaten van fase 1 zijn gerapporteerd en weergegeven in rapport T1676.

Uit het onderzoek in fase 1 kwam naar voren dat de carrousel vermoedelijk geschikt is voor onderzoek aan zware metalen. Het beperkt aantal metingen, de hoge achtergrondconcentraties in het drinkwater, de hoge zuurgraad in de carrousel en de relatief grote foutenmarge in de gebruikte analysemethode van IWACO leverden een meetset op waarbij voor een aantal metalen nog geen uitsluitel over de geschiktheid van de carrousel gegeven kan worden. Het algemene beeld was echter dat de carrousel geschikt leek voor metingen aan de metalen arseen, cadmium, chroom, koper, nikkel en zink. De metingen voor ijzer waren dermate grillig dat er geen uitspraak voor ijzer kan worden gedaan. De carrousel was zwaar gecontamineerd met lood, maar dit kan van tijdelijke aard geweest zijn.

Onderliggend rapport betreft fase 2, waar een nadere evaluatie van de geschiktheid van de carrousel voor een beperkte set zware metalen en fosfaat heeft plaatsgevonden en waar een aantal experimenten zijn uitgevoerd met een in de carrousel aangebrachte slibbodem om de nalevering van zware metalen en fosfaat onder wisselende chemische en fysische condities vast te stellen.

In fase 2 is contact gezocht met een aantal wetenschappelijke instellingen (NIOZ, NIO-CEMO) en potentiële opdrachtgevers (RIZA, indirect Rijkswaterstaat directie Zuid-Holland) voor het opzetten van een samenwerkingsverband. Dit heeft vooralsnog niet geleid tot een gezamenlijke uitvoering van het onderzoek met de wetenschappelijke instellingen. Wel heeft het RIZA naast een financiële inbreng (monsteranalyse uitgevoerd door RIZA) een inhoudelijke bijdrage geleverd door mede richting te geven aan de uitvoering van de experimenten (commentaar op onderzoeksplan). Met het resultaat van fase 2 (onder andere een goede modevaluatie) kan een bredere markt benaderd worden.

Het centrale doel van fase 2, en daarmee van het pilotonderzoek, is evaluatie, validatie en verificatie van WL modelinstrumentarium. Het pilotonderzoek zal daarom zodanig worden ingericht dat de resultaten optimaal kunnen worden gebruikt bij modevaluatie. Dit houdt in dat met name de voor een model relevante parameters gemeten zullen worden en dat omstandigheden zodanig worden ingericht dat deze binnen het kader van het modelinstrumentarium vallen. Het modelinstrumentarium dat hiervoor wordt gebruikt is CHARON/HADES. CHARON is een chemisch evenwichtsmodel dat de verdeling van onder andere zware metalen over de vaste en opgeloste fase berekend onder verschillende omstandigheden. HADES is een nadere uitwerking van CHARON, waarbij de modellering van processen rondt de bodem-water uitwisseling voorop staat. HADES wordt met name toegepast voor fosfaat modellering.

In overleg met het RIZA is besloten om de mobilisatie van zware metalen in eerste instantie te evalueren aan de hand van twee gidsmetalen (zink en cadmium). Voor deze metalen zal een berekening met CHARON worden uitgevoerd voor de concentratie in de waterkolom. HADES zal worden toegepast voor de modellering van het fosfaat gedrag.

Doelstelling

Algemene doelstellingen speurwerkonderzoek

Het experimentele onderzoek naar de remobilisatie van zware metalen heeft tot doel een beter begrip van de chemie rond het grensvlak waterbodem/waterkolom te verkrijgen in samenhang met de fysica van het systeem. Dit verbeterde inzicht moet leiden tot een evaluatie en verbetering van het huidige WL instrumentarium voor het modelleren van de uitwisseling tussen oppervlaktewater en de waterbodem (IMPAQT, HADES) met betrekking tot de nalevering van stoffen uit de waterbodem.

Een ander belangrijk doel was het benutten van de bij WL beschikbare faciliteiten op gebieden waar deze in het verleden nog weinig voor ingezet zijn. Dit om de inzetbaarheid van de bestaande faciliteiten te vergroten en multidisciplinair onderzoek te stimuleren.

Een belangrijk aspect in het uitgevoerde onderzoek is het opzetten van samenwerkingsverbanden en het kweken van draagvlak bij potentiële opdrachtgevers en de wetenschappelijke wereld voor de bij WL beschikbare experimentele faciliteiten en de toepasbaarheid en geschiktheid van het door WL ontwikkeld modelinstrumentarium. Hierdoor kan WL aansluiten bij vernieuwend onderzoek op Universitair niveau en in overleg met potentiële opdrachtgevers het onderzoek afstemmen op de kennis- en modelbehoefte vanuit de markt. De schaal van de experimenten (tussen laboratorium en veldsituatie in) is de in veel gevallen missende schakel tussen experimenteel onderzoek en de praktijksituatie in het veld. Het profileren van dit type onderzoek geeft WL een eigen positie binnen de wereld van experimenteel onderzoek en maakt van WL een aantrekkelijke onderzoekspartner.

Specifieke doelstelling fase 2

De centrale doelstelling is in de loop van fase 1 verschoven van een versterking van de positie van WL op het gebied van geïntegreerd fysisch/chemisch/biologisch onderzoek naar een doelstelling waarbij de evaluatie, validatie en verificatie van het bij WL aanwezige modelinstrumentarium op het gebied van fysisch/chemisch/biologisch onderzoek meer centraal staat. Dit houdt in dat de resultaten van fase 2 sterker teruggekoppeld zullen worden op de toegevoegde waarde voor modelleren. De reden voor deze verschuiving is dat het koppelen van het meetprogramma aan een bestaand modelinstrumentarium een goede evaluatie op kan leveren van de toepasbaarheid, nauwkeurigheid en gevoeligheid van het modelinstrumentarium. Andersom kan het modelinstrumentarium een beeld geven van de parameters welke in het systeem gemeten moeten worden om de relevante processen in beeld te brengen. Een wisselwerking tussen modelaannames en controle metingen kan leiden tot een minimale set parameters welke nodig is voor een goede modellering van de processen welke in het systeem plaatsvinden.

Wegens het sterk chemisch georiënteerde karakter van de metingen in de carrousel zijn de WL modellen CHARON (Chemistry Applied to the Research Of Natural systems) en HADES (Hydrogeochemical Assessment of Dispersive En Solid transport between bottom and water) het meest geschikt voor toetsing van de meetdata. Het verschuiven van de doelstelling richting modevaluatie heeft een tweetal voordelen:

1. Indien blijkt dat de modeluitkomsten dicht in de buurt van de gemeten waarden liggen is dit een sterke onderbouwing van de toepasbaarheid van het modelinstrumentarium voor praktijksituaties.
2. Voor veel veldsituaties is slechts een zeer beperkte set meetgegevens beschikbaar. De gevoeligheid van de modelresultaten (en dus de mate waarin de modelresultaten afwijken van de metingen) voor de ontbrekende modelparameters kan worden geëvalueerd. Ook dit leidt tot een beter inzicht in de toepasbaarheid van het model.

Beide punten gecombineerd leveren een beter geëvalueerd model op waarbij meer duidelijkheid bestaat welke parameters in veldsituaties gemeten moeten worden om tot een goed modelresultaat te komen en wat de gevoeligheid van het model is bij het ontbreken van één of meerdere parameters. Hierdoor ontstaat meer duidelijkheid richting potentiële opdrachtgevers wat de mogelijkheden van het model zijn, mede afhankelijk van de beschikbare meetgegevens.

Een aan experimentele gegevens getoetst model waarbij tevens inzicht is verkregen in de voor modellering relevante parameters verhoogt de toepasbaarheid van CHARON/HADES voor waterbodembodem gerelateerde vraagstukken. Te denken valt aan het ondersteunen van de (regionale) waterbeheerder voor het inschatten van de effecten van het uitvoeren van baggerwerkzaamheden op de bodem/water uitwisseling.

I Fase I: Verkennend onderzoek

In fase 1 stond het verkenningsonderzoek van de carrousel voor chemische modelstudies centraal. Na een recente renovatie is de carrousel voorzien van een (bijna) complete kunststof binnenkant. Uit ervaring met eerdere experimenten en gelijklopende constatering in de literatuur blijkt dat een kunststof contactoppervlak de organische micro-verontreinigingen sterk adsorberen. Metingen aan PCB's, PAK's en andere organische micro-verontreinigingen zijn dan ook niet goed mogelijk vanwege interactie van de opgeloste organische micro-verontreiniging met de wand van de carrousel. Voor zware metalen is het gebruik van kunststof wanden over het algemeen een minder groot probleem. Vandaar dat het onderzoek zich richt op zware metalen.

In het verkenningsonderzoek is met behulp van een standaard van zware metalen en blanco proeven de sorptie aan en de contaminatie van de carrousel getest. Vanwege het beperkte budget, de geringe hoeveelheid tijd en de niet dynamische omstandigheden in de carrousel zijn de proeven beperkt gebleven tot monsternamen voor de zware metaalanalyse. Er zijn geen andere chemische parameters gemeten zoals zuurstof of pH. Dit laatste heeft voor het probleem gezorgd dat de pH in de carrousel door het toevoegen van de standaard waarschijnlijk gedaald is (standaard was aangezuurd), maar deze pH daling is niet gemeten. Bij een lage pH kunnen een aantal metalen beter in oplossing blijven. De sorptie aan de wand van de carrousel wordt dan ook mogelijk onderschat. Of de pH inderdaad significant daalde blijft echter onzeker (het gebruikte leidingwater heeft een zekere bufferende werking). Indien rekening gehouden wordt met de alkaliteit van het leidingwater, moet de pH ongeveer 3 geweest zijn (theoretische berekening). Voor toekomstige proeven moet dan ook altijd de pH gemeten worden, en eventueel gebufferd worden om de pH gelijk te houden aan veldwaarden.

De watermonsters zijn bij IWACO geanalyseerd. De analysemethode voor de meeste metalen was AES-ICP (atomaire-emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma). Deze methode is relatief goedkoop, snel en vraagt in verhouding een geringe hoeveelheid monsters terwijl toch veel metalen gemeten kunnen worden. Dit laatste voorkomt dat de carrousel na monsternamen een te grote daling van het volume kent. Het gebruik van AES-ICP als analysemethode resulteert in een relatief hoge rapportagegrens en een grotere foutenmarge rond deze rapportagegrens. Voor vervolgonderzoek kunnen dan ook beter maar één of twee metalen geselecteerd worden, waarvoor een gevoeliger analysemethode gevolgd wordt (bv. AAS-grafiet oven).

De carrousel is voor de proeven gevuld met leidingwater. Er is in eerste instantie gekozen voor leidingwater omdat uit meetgegevens van het waterleidingbedrijf en uit vroegere metingen aan het demi-water van WL bleek dat het leidingwater een lage concentratie zware metalen bevatte, terwijl het demi-water van WL een relatief hoge concentratie zware metalen bevatte. Bij analyse van het leidingwater bleek echter dat er tijdens het transport naar WL zoveel oplading van zware metalen plaatsvindt dat de zware metaalconcentraties in het gebruikte leidingwater soms zeer hoog lagen (met name voor koper en zink). Deze hoge achtergrondconcentratie in het leidingwater zorgden voor een grote onnauwkeurigheid in de blanco's en recovery experimenten. Het gebruiken van WL demi-water voor de pilotstudie is dan ook een beter keus.

Ter referentie volgen de analyseresultaten van de experimenten uit fase 1 (Tabel 1-1):

Tabel 1-1: Analyseresultaten experimenten, concentraties in µg/l

Code	As	Sn	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Fe	Zn
Pompstation	<1.0		<0.05		1.0	<1.0	4.0		<10
Proef 1									
Leidingwater 1	<0.5	<1.0	0.18	<0.5	140	2.3	3.7	240	15
Leidingwater 2	<0.5	<1.0	0.13	<0.5	140	<2.0	2.2	140	17
Blanco 1	<0.5	<1.0	0.20	1.1	86	110	2.5	110	11
Blanco 2	<0.5	<1.0	0.22	<0.5	92	110	1.1	92	11
Theoretische conc standaard + leidingwater	48	<1.0	48	48	188	50	51	238	64
Proef 2									
C0.1	41	<1.0	30	32	170	200	35	120	92
C0.2	50	<1.0	32	34	180	220	39	110	95
C48.1	48	<1.0	32	31	180	350	35	110	100
C48.2	47	<1.0	33	31	180	350	41	95	100
Proef 3									
Achtergrond 1	<0.5	<1.0	0.21	<0.5	68	9.1	1.5	62	11
Achtergrond 2	<0.5	<1.0	<1.0	<0.5	70	7.1	1.2	54	11
Leidingwater 3	<0.5		<0.1	<0.5	69	<2.0	2.8		11
Leidingwater 4	<0.5		<0.1	<0.5	68	<2.0	2.9		10

< = beneden rapportage grens

Proef 1: Test leidingwater en initiële afgifte uit carrousel (blanco metingen)

Proef 2: Concentratie metingen na toevoegen standaard, (bijna) direct na toevoegen (C0.1 en C0.2) en na 2 dagen (C48.1 en C48.2)

Proef 3: Afgifte vanuit carrousel naar de waterkolom na afloop van proef 2 (carrousel is gecontamineerd geweest) en extra controle leidingwater

Een uitgebreide beschouwing van de meetresultaten wordt gegeven in het verslag van fase 1, Experimenteel onderzoek naar de remobilisatie van zware metalen, T1602/Z969. De belangrijkste conclusies zijn:

De carrousel is *vermoedelijk* geschikt voor onderzoek aan zware metalen. Het beperkte aantal metingen, de hoge achtergrondconcentratie in het drinkwater, de lage pH in de carrousel en de relatief ongevoelige analysemethode leverden een meetset op waar nog enige twijfel over de betrouwbaarheid van de metingen bij overblijft. Een gedetailleerde studie naar de effecten van de carrousel op de concentratie in oplossing voor één of twee metalen is zeer zinvol.

2 Fase 2: Experimenten ter controle geschiktheid carrousel

Enkele foto's met toelichting van de carrousel en de gebruikte meetopstelling zijn weergegeven in **bijlage 1**.

2.1 Inleiding, resultaten fase I

In fase I van het onderzoek is geconcludeerd dat de carrousel *vermoedelijk* geschikt is voor onderzoek naar zware metalen. Omdat er echter vanwege het beperkte aantal monsters, de onnauwkeurige detectiemethode en de waarschijnlijk lage pH echter toch nog de nodige vraagtekens zijn, is het zinvol om het geschiktheidsonderzoek voor een beperkt aantal zware metalen te herhalen. Met name voor cadmium bestond in fase I de mogelijkheid dat de carrousel de waterkolom in lichte mate contamineerde. De blanco metingen uit de carrousel toonden een iets hogere cadmium concentratie dan de leidingwater metingen. Ook de verlaagde pH kan de cadmium metingen enigszins beïnvloed hebben. De oplosbaarheid van cadmium bij lage pH is hoger dan bij hoge pH's. Ook de uitbreiding van de metingen met het meten van fosfaat (niet gemeten in fase I) rechtvaardigt een geschiktheidsonderzoek voor deze stof.

Resumerend zal het geschiktheidsonderzoek van de carrousel voor wat betreft ad- en desorptieprocessen zich in de eerste plaats richten op de geschiktheid van de carrousel voor het meten van cadmium en fosfaat. Daarnaast zullen ook zink en koper gemeten worden. Zink, omdat ook het gedrag van zink in het pilotonderzoek bestudeerd zal worden, koper omdat uit de leidingwater metingen bleek dat koper de hoogste contaminatie kende.

Naast de vraag over de geschiktheid van de carrousel wat betreft ad- en desorptieprocessen voor zware metalen en fosfaat kan de zuurstofopname vanuit de atmosfeer naar de waterkolom van de carrousel mogelijk een probleem opleveren. Het zuurstofgebruik bij de oxydatie van methaan, dat gevormd wordt bij de anaerobe afbraak van organisch materiaal in het aangebrachte slib, kan hoger zijn dan de hoeveelheid zuurstof die via de bovenplaat van de carrousel opgenomen kan worden in de waterkolom. Hierdoor kan een zuurstofloze waterkolom ontstaan. Dit is niet wenselijk. Een controle-experiment om te testen of de zuurstofopname van de waterfase de zuurstofconsumptie door afbraak van organisch materiaal bij kan houden is dan ook noodzakelijk.

2.2 Zuurstofgebruik in waterkolom bij oxydatie van een waterbodem

Opzet experiment om zuurstofopname waterkolom te evalueren

Het sedimentprofiel waar in het onderzoek gebruik van gemaakt wordt is anaeroob. De waterkolom boven het sediment mag in de experimenten echter niet zuurstofloos worden. Het contactoppervlak tussen de waterkolom en de atmosfeer is echter maar zeer gering, zodat de vraag naar voren komt of de zuurstofconsumptie door de afbraak van organisch materiaal wel kan worden geleverd door de zuurstofaanvoer vanuit de atmosfeer. Er zullen dan ook een aantal controle-experimenten gedaan moeten worden om het zuurstofverloop in de waterfase bij verschillende zuurstofconsumptiesnelheden vast te leggen.

De controle voor de zuurstofopname van de waterkolom uit de atmosfeer kan op twee verschillende manieren worden uitgevoerd:

1. Het aanbrengen van een anaerobe sliblaag in de carrousel en vervolgens het zuurstofconcentratieverloop meten.
2. Het injecteren van een sterke reductor in de waterkolom (bijvoorbeeld Na_2SO_3). Door al het in de waterkolom aanwezige zuurstof in zeer korte tijd te reduceren kan vervolgens de toename van de zuurstofconcentratie met de tijd worden vastgesteld. De snelheid waarmee de zuurstofconcentratie toeneemt kenmerkt de opname snelheid vanuit de atmosfeer. Dit experiment zou bij verschillende draaisnelheden van de deksel van de carrousel kunnen worden uitgevoerd.

Het voordeel van de tweede methode is dat dit een goed theoretisch inzicht geeft in het verloop van de zuurstofopname vanuit de atmosfeer door de waterkolom. Het nadeel is echter dat er meerdere proeven moeten worden uitgevoerd en dat niet bekend is wat de werkelijke zuurstofconsumptie in de waterfase zal zijn bij het aanbrengen van een anoxische waterbodem (in onderstaand voorbeeld is een ruwe schatting gemaakt voor de benodigde hoeveelheid zuurstof, dit is echter een theoretische schatting). De eerste methode kent als voordeel dat een beeld verkregen wordt van het netto zuurstoftekort in de carrousel. Dit beeld is echter zeer steekproefsgewijs.

Omdat de theoretische benadering meer inzicht verschaft in de uitwisseling tussen de carrousel en de atmosfeer wordt voor injectie met een reductor gekozen.

Methodes om zuurstofconcentratie in waterkolom te verhogen

Indien uit metingen blijkt dat de zuurstofopname vanuit de atmosfeer te traag is, zijn er verschillende manieren om de zuurstofconcentratie in de waterfase te verhogen:

1. Het maken van nieuwe afdekplaten met "beluchtingsgaten". Hierdoor kan er meer zuurstof worden opgenomen. Nadeel, het maken van nieuwe platen is zeer kostbaar en de gaten introduceren een onzekerheid in de schuifspanning van de afdekplaten. Voorlopig wordt van deze optie afgezien.
2. Het voor 1/6 bedekken van de bodem van de carrousel met sediment. Voor de andere 5/6 wordt een "kunstbodem" gemaakt van kunststof bodemplaten. Hierdoor wordt de zuurstofvraag verlaagd. Nadeel van deze methode is dat ook nu dure bodemplaten noodzakelijk zijn en dat slechts 1/6 van de bodem bedekt is met sediment. Hierdoor vindt er ook sedimentatie/erosie plaats op de kunstbodem, waardoor de fysisch/chemische processen kunnen afwijken van de situatie met een compleet bedekte bodem.
3. Verpompen van water en beluchting in een bak. Het voordeel is de zeer lage kostprijs. Het nadeel is dat onzeker is of de zuurstofconcentratie voldoende wordt verhoogd. Ook moet er gefilterd worden voor afpompen, omdat anders zwevend stof wordt meegenomen wat in de bak kan bezinken.
4. Doorborrelen met zuurstof (of eventueel perslucht, perslucht geeft echter wel extra risico van contaminatie). Doorborreling van zuurstof kan eenvoudig geschieden met een aquarium steentje. Ook dit is een goedkope oplossing. Nadeel is echter wel dat de zuurstofbellen de menging en stroming onder de afdekplaat kunnen beïnvloeden.

Indien blijkt dat extra zuurstoftoevoer noodzakelijk is, zal als eerste optie doorborrelen met zuurstof plaatsvinden.

Inschatting zuurstofconcentratie carrousel

Voorafgaand aan de experimenten kan een schatting gemaakt worden wat de zuurstofopname in de waterkolom moet zijn om ervoor te zorgen dat de waterkolom niet uitgeput raakt aan zuurstof. Indien deze schatting tot zeer hoge uitwisselingsnelheden leidt, is het bijna zeker dat een extra zuurstofvoorziening voor de carrousel noodzakelijk is.

De zuurstofconsumptie van een waterbodem waarin organisch materiaal afgebroken wordt ligt rondt de 2 tot 3 gram per m² per dag (expert judgement). Dit geldt voor een waterbodem welke niet zeer sterk door erosie wordt verstoord (bij resuspensie door erosie neemt de bodem/water uitwisseling toe en daarmee ook de zuurstofconsumptie). De carrousel heeft een oppervlak van ongeveer 1.3 m². De zuurstofvraag bedraagt dus tussen de 2½ en 4 gram per dag. Uitgaande van de evenwichtsconcentratie van zuurstof in water bij 20 °C is er in de waterkolom 2,7 gram zuurstof aanwezig. De hoeveelheid zuurstof in de waterkolom moet dus dagelijks tot 1½ keer per dag vanuit de atmosfeer worden aangevuld. In het geval van een anaerobe bodem treedt er nog een extra zuurstofvraag op door de oxydatie van ijzersulfide (pyriet).

Vanwege de hoge verwachte zuurstofvraag lijkt het verstandig om al bij voorbaat rekening te houden met het toevoeren van extra zuurstof.

Uit te voeren experimenten

Ter controle van de opnamesnelheid van zuurstof in de carrousel wordt gekozen voor de injectie met een sterke reductor (Na₂SO₃). Vervolgens wordt het verloop van de zuurstofconcentratie gemeten:

1. Zonder aanvullende maatregelen
2. Met doorborrelen van zuurstof via de bovenplaat (constante doorborrelingsnelheid)

Hierbij moet in het oog gehouden worden dat het verwachte zuurstofgebruik per dag ongeveer ½ tot 2 keer het in de carrousel opgeloste zuurstof bedraagt.

2.3 Concentraties fosfaat, cadmium, koper en zink in carrousel

Inleiding

In fase 1 van het onderzoek zijn een groot aantal experimenten uitgevoerd om de geschiktheid van de carrousel voor het meten van een groot aantal zware metalen vast te stellen. Het feit dat fase 1 zich richtte op een grote groep metalen hield in dat voor een minder gevoelige analysemethode voor de monsters gekozen moest worden waarmee meerdere metalen tegelijkertijd konden worden gemeten (ICP-analyse). Hoewel de analyseresultaten van fase 1 het globale beeld gaven dat contaminatie in de carrousel van ondergeschikt belang was, waren er toch een aantal uitzonderingen. Met name het feit dat koper in zeer hoge concentraties aanwezig was in het drinkwater verstoorde de opzet van de experimenten. In fase 2 is daarom ook gekozen om een deel van het geschiktheidsonderzoek van fase 1 te herhalen, maar nu voor een beperkte groep zware metalen (cadmium, koper, lood en zink) met een nauwkeuriger analysemethode (AAS-grafiet oven).

Daarnaast wordt ook een ortho-fosfaat standaard toegevoegd om de geschiktheid van de carousel voor het meten van fosfaat te onderzoeken. De ijzerconcentratie in oplossing wordt eveneens gemeten ter indicatie of contaminatie door stalen delen van de carousel plaatsvindt. Opgemerkt moet worden dat het meten van de ijzerconcentratie in de waterfase slechts indicatief is. De monsters zijn zeer gevoelig voor contaminatie na afloop van de monstername. Slechts indien extreem schoon gewerkt wordt (clean room) kunnen betrouwbare ijzermetingen uitgevoerd worden.

De opzet en het doel van de experimenten van deze serie experimenten in fase 2 is grotendeels gelijk aan de pilotstudie van fase 1. Voor een uitvoerige beschrijving van de opzet van de experimenten wordt dan ook verwezen naar het verslag van fase 1. Samengevat komt het doel van het gevoeligheidsonderzoek neer op:

1. Vaststellen of achtergrondconcentraties van gebruikte (demi)water acceptabel zijn.
2. Vaststellen of de carousel zware metalen desorbeert of op een andere manier verontreinigd wordt.
3. Vaststellen of de carousel zware metalen sorbeert.
4. Vaststellen of er tijdsgelateerde aspecten zijn bij eventuele sorptie en desorptie aan de carousel.

Verschil met metingen in fase 1 (verkennde experimenten)

Hoewel de opzet van de experimenten gelijk is aan de verkennende experimenten, zijn er toch een aantal wijzigingen ten opzichte van de verkennende experimenten:

- De pH werd continu gemeten en indien nodig verhoogt.
- Het gebruik van demi-water in plaats van leidingwater. Ondanks eerdere problemen met de constantheid van de kwaliteit van het demi-water van WL (zie rapport Z160, Kerdijk) werd met demi-water toch een minder groot probleem verwacht dan met leidingwater voor wat betreft hoge achtergrondconcentraties van de te detecteren stoffen.
- De controle op de achtergrondkwaliteit van het water (zowel demi-water als kunstmatig Rijnwater) werd verscherpt. Dit om de constantheid van de waterkwaliteit te verifiëren.
- De auto-sampler is ingrijpend gewijzigd. De koperen leidingen en ventielen zijn vervangen door teflon gecoate slangen en magneetsluiters. Er zijn geen inwendig stalen delen in de auto-sampler omdat het verpompen van water wordt uitgevoerd met een slangepomp.
- De roestvrij stalen bladen van de airconditioner boven de carousel zijn vervangen door kunststof exemplaren. Ook de roestvrij stalen kooi is verwijderd.

WL beschikt voor de uitvoering van de experimenten over bijna alle benodigde experimentele technieken (de proefopstelling in de vorm van de carousel, pH meter en zuurstofmeter, demi-water opstelling). Alleen de cadmium, zink, koper en ortho-fosfaat concentratie in de watermonsters kunnen niet bij WL bepaald worden. De monsters zullen bij het RIZA geanalyseerd worden.

Kunstmatig Rijnwater

In tegenstelling tot fase 1 wordt bij het geschiktheidsonderzoek in fase 2 gebruik gemaakt van kunstmatig Rijnwater. Dit kunstmatig Rijnwater is samengesteld aan de hand van gemeten ion concentraties in de Rijn met behulp van demi-water en technisch zuivere zouten (Tabel 2-1).

Tabel 2-1: Kunstmatig Rijnwater

	Gemeten concentratie Rijn (mol/m ³)	Gebruikten zouten	Afgewogen hoeveelheid voor 1 m ³ kunstm. Rijnw. (gram)
Mg	0.5	MgSO ₄ .7H ₂ O(s)	123,2
Ca	2.0	CaCl ₂ .6H ₂ O(s)	197,1
Na	3.0	CaCO ₃ (s)	110,1
K	0.2	NaCl(s)	116,9
Cl	4.0	Na ₂ SO ₄ (s)	71,0
SO ₄	1.0	KCl(s)	14,9
Alkaliteit	2.3		

In plaats van 1 m³ kunstmatig Rijnwater te creëren wordt gekozen om de benodigde hoeveelheid zout voor 1 m³ kunstmatig Rijnwater in 10 liter op te lossen. Bij het vullen van de carrousel wordt dan gebruik gemaakt van deze 100x geconcentreerde oplossing. Door gebruik te maken van kunstmatig Rijnwater worden de chemische omstandigheden in de waterkolom zoals deze voorkomen in het veld beter gesimuleerd. Een ander voordeel is dat door het toevoegen van zouten het kunstmatig Rijnwater een bufferende werking heeft voor pH veranderingen. Dit betekent dat het toevoegen van de in zuur opgeloste standaarden een geringe invloed op de pH, en daarmee op het sorptiegedrag van de metalen, heeft.

Concentraties na toevoegen standaarden

In **bijlage 2** wordt naast een beschrijving van de opzet en uitvoering van het experiment ook de toegevoegde hoeveelheden standaard uitgewerkt. In deze paragraaf wordt dan ook volstaan met de concentratie in de carrousel ten gevolgen van het toevoegen van de standaarden (Tabel 2-2).

Tabel 2-2: Concentraties in waterkolom na toevoegen standaard

Element	Concentratie in oplossing na toevoegen standaard	Detectielimiet
cadmium	2,0 µg/l	0,01 µg/l
koper	2,0 µg/l	0,1 µg/l
lood	2,0 µg/l	0,1 µg/l
zink	20 µg/l	1 µg/l
P	0,3 mg/l	0,01 mg/l

3 Fase 2: Experimenten ter bepaling mobilisatie zware metalen en fosfaat

3.1 Inleiding, te meten parameters

Na afronding van het geschiktheidsonderzoek en controle van het zuurstofverloop in de waterkolom is het tweede deel van het pilotonderzoek van fase twee uitgevoerd.

Voor de tweede fase moest een slibbodem in de carrousel worden aangebracht. Het oorspronkelijke plan was om een ongestoord bodemprofiel uit het Haringvliet te nemen. Hierdoor wordt aangesloten bij een actueel probleem en wordt de pilotstudie een voorloper van veldonderzoek. Het steken van een ongestoorde slibbodem is zeer kostbaar en een ongestoord slibprofiel is voor HADES ook niet noodzakelijk. Omdat modevaluatie een belangrijkere plaats heeft gekregen werd daarom met een placed bed (zo mogelijk met slib afkomstig uit het Haringvliet) gewerkt. Een onderzoek met een gestoken slibprofiel zou in opdracht kunnen worden uitgevoerd. Om dezelfde reden (geen modelmatige noodzaak) werd demi-water toegevoegd in plaats van gebiedseigen water. Wel werd de samenstelling van het demi-water ruwweg gelijk gehouden aan de macro-chemische samenstelling van het Rijnwater. Hierdoor heeft het water een bufferende werking. Daarnaast werd gekozen om met kunstmatig zeewater te werken. Hoewel de achtergrondconcentraties in zeewater voor de zware metalen en ortho-fosfaat waarschijnlijk zeer laag zullen zijn, kan de samenstelling van kunstmatig zeewater toch iets beter in de hand worden gehouden. Bovendien behoeft er geen zeewater te worden gehaald. Belangrijk is wel dat de macro-chemische samenstelling van het water klopt (componenten o.a. Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}).

De bodem van de carrousel werd volledig bedekt met het Haringvlietsediment. Er wordt een sedimentlaag van enkele cm dik aangebracht. Er werd gebruik gemaakt van een placed bed. Van het gebruikte Haringvliet sediment werd de mineralogische en bulkchemische samenstelling bepaald.

Op het gebied van de chemische karakterisatie werd de proefstelling sterk uitgebreid. Voor de waterfase geldt dat er in-situ in de waterkolom metingen verricht werden aan de pH, de zuurstofconcentratie en NO_3^- (nitraat) concentratie van het water. Deze parameters werden op één vast punt in de waterkolom gemeten.

Voor de bemonstering van de waterkolom is gebruik gemaakt van de autosampler. (Voor de controle op contaminatie door de autosampler wordt verwezen naar de resultaten van de controlemetingen van het geschiktheidsonderzoek).

Omdat het water in de carrousel door resuspensie van de aangebrachte waterbodem zwevend stof bevat moesten voor het bepalen van de concentratie in oplossing van de zware metalen en fosfaat de watermonsters gefiltreerd worden. Hiervoor werd vacuümfiltratie over een $0,45 \mu\text{m}$ glasvezelfilter gebruikt. Ter referentie van het belang van filtratie volgt een korte berekening bij welk zwevend stofgehalte het zwevend stof een significante bijdrage (hier gedefinieerd als meer dan 10% van de concentratie in oplossing) aan de totale concentratie in de waterkolom levert:

Kd zink volgens zoetwatermediaan van Nederland (Kooij, van der, 1991):

$$140 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Conc zw. slib waarbij bijdrage zw. slib 10% is van de totale waterkolom conc.: 0.7 mg/l

Het in het onderzoeksvoorstel voorgestelde in-situ meten van de zuurstofconcentratie in het poriewater van de waterbodem door middel van micro-probes is niet uitgevoerd wegens het niet tot stand kunnen brengen van een samenwerkingsverband met wetenschappelijke instituten welke over dergelijke apparatuur beschikken (NIOOZ, NIOCEMO). Er is dan ook voor een eenvoudigere bemonsteringsopzet gekozen. De in-situ poriewatermetingen zijn beperkt gebleven tot het meten van de pH en redoxpotential.

Bij de bemonstering is getracht met scheppen een zo goed mogelijk onderscheid te maken in de aerobe toplaag en anaerobe diepere delen van de slibbodem (dit is zeer grofstoffelijke).

Samenvattend kan het bemonsteringsschema als volgt worden weergegeven (Tabel 3-1):

Tabel 3-1: Bemonsteringsschema fase 2 Haringvlietsediment

	Waterkolom		Poriewater in-situ	Waterbodem bemonsteren
	in-situ	ex-situ		
pH	ja		ja, profiel	
redox	nee		ja, profiel	
O ₂ (aq)	ja		nee	
NO ₃ ⁻ (aq)	ja		nee	
NH ₄ ⁺ (aq)		ja	nee	
SO ₄ ²⁻ (aq)		ja	nee	
DOC		ja	nee	
zwevend stof		ja		
Alkaliteit		ja	nee	
Cadmium		ja (gefiltr. en tot opgel)	nee	ja
Zink		ja (gefiltr. en tot opgel)	nee	ja
Ortho-Fosfaat		ja (gefiltr. en tot opgel)	nee	ja (geen ortho-, maar totaal fosfaat)
Ijzeroxyde(s)				ja
Ijzersulfide(s)				ja

3.2 Overzicht experimenten

De nadruk in fase twee ligt op de modevaluatie van CHARON/HADES. De uitgevoerde experimenten hebben dan ook tot doel de modellen te evalueren en te valideren.

Een kort overzicht van de uitgevoerde experimenten:

1. Chemische modelvariatie: Invloed van de saliniteit op de concentratie in oplossing en vaste stof concentratie
2. Fysische modelvariatie: Invloed van getijdencyclus op zwevend stof concentraties en concentratie in oplossing
3. Reactie kinetiek: Vaststellen of het verkrijgen van evenwicht tussen de waterbodem en de waterkolom binnen de tijdschaal van de experimenten ligt (enkele dagen).

3.2.1 Chemische modelvariatie

Voorafgaand aan de chemische modelvariatie wordt de reductiesnelheid van de waterbodem vastgesteld. De reden dat het vaststellen van het reducerend vermogen van de waterbodem pas in dit stadium wordt uitgevoerd ligt in het feit dat er voor de eerdere experimenten nog geen waterbodem was aangebracht. Er wordt geen zuurstof toegevoerd en het verloop van de zuurstofconcentratie in de waterkolom wordt bemonsterd.

Het zoutgehalte in de waterkolom werd geleidelijk opgevoerd. Om het zoutgehalte van de waterkolom toe te laten nemen is gekozen voor een batchgewijze vervanging van een deel van de waterkolom. Hierbij werd een deel van de waterkolom verwijderd en vervangen door kunstmatig zeewater. De volgende chloriditeitsgehaltenes zijn hierbij aangehouden:

- 0 % zeewater: chloriditeit 0 ‰
- 10 % zeewater: chloriditeit 2 ‰
- 25 % zeewater: chloriditeit 5 ‰
- 50% zeewater: chloriditeit 10 ‰
- 100% zeewater: chloriditeit 20 ‰

Voor de samenstelling van het carouselwater heeft de verandering van het percentage zeewater de volgende consequenties (Tabel 3-2):

Tabel 3-2: Macro-chemische samenstelling water bij verschillende percentages zeewater

Stof	0% zeew	10% zeew	25% zeew	50% zeew	100% zeew
	mol/m3	mol/m3	mol/m3	mol/m3	mol/m3
MG	0.5	1.0	1.7	2.9	5.3
CA	2.0	2.8	4.1	6.2	10.3
NA	3.0	49.5	119.3	235.5	468.0
K	0.2	1.2	2.7	5.2	10.2
CL	4.0	58.1	139.3	274.6	545.1
SO4	1.0	3.7	7.8	14.6	28.3
(alk)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3

Om de carousel in evenwicht te laten komen na het vervangen van een deel van de waterkolom wordt een contacttijd van minimaal één dag aangehouden.

3.2.2 Fysische modelvariatie

Door de draaisnelheid van de carousel te variëren kan de erosie en zwevend stofconcentratie in de waterfase beïnvloed worden. Indien er getijdewerking in het Haringvliet op gaat treden kan dit het stoftransport beïnvloeden. Mogelijk wordt echter niet alleen het stoftransport, maar ook de speciatie van de zware metalen en fosfaat beïnvloed door een veranderen het sedimentatie/erosiepatroon (bijvoorbeeld meer zuurstof bij de bodem, waardoor toplaag waterbodem geoxydeerd wordt). Er werd daarom ook een 12 uren getijdencyclus aangebracht. Nadat het systeem enkele cycli in evenwicht heeft mogen komen wordt net na het bereiken van de minimale draaisnelheid en op het moment dat de maximale draaisnelheid bereikt wordt bemonsterd.

De chloriditeit gedurende het getijde-experiment bedraagt 10 ‰ (50% zeewater).

3.2.3 Evaluatie evenwichtssnelheid bodem/water uitwisseling

Een onzeker punt is de snelheid van nalevering vanuit de waterbodem naar de waterfase. Een controle experiment moet uitwijzen of de uitwisseling tussen de waterbodem en waterkolom voldoende snel verloopt. Hiertoe werd de waterkolom geheel verwijderd (waterbodem net niet droog laten vallen) en opnieuw gevuld met zeewater (chloriditeit 20 ‰). Er werd op een viertal tijdstippen bemonsterd (na ½, 1, 2 en 4 dagen).

4 Fase 2: Modelopzet

4.1 Inleiding

Het lag in de bedoeling om de analyseresultaten te gebruiken voor de evaluatie, verificatie en validatie van WL modelinstrumentarium voor het modelleren van de chemie in de waterkolom. Voor de modellering van de zware metalen zou CHARON worden toegepast. De fosfaat modellering zou geschieden met HADES. Door een communicatie misverstand tussen het analyselaboratorium en het RIZA/WL zijn er geen ortho-fosfaat metingen voor de waterkolom uitgevoerd. Er heeft dan ook geen fosfaat modellering plaatsgevonden. Er wordt daarom slechts beperkt ingegaan op de opzet van HADES voor fosfaat modellering. De modellering van zware metalen met CHARON heeft wel plaatsgevonden.

Het niet kunnen modelleren van fosfaat is een gemiste kans omdat momenteel de vraag speelt of door een verhoging van de saliniteit van het Haringvliet de fosfaat concentratie in de waterkolom hoger zal worden. Recente berekeningen door Nico de Rooij met HADES wijzen uit dat de fosfaatconcentraties in de waterkolom van het Haringvliet *niet* toeneemt bij een verhoging van de saliniteit. Voor het Haringvliet geldt dat dit het gevolg is van een relatief geringe bijdrage van de interne belasting ten opzichte van de externe belasting (snelle doorspoeling). Het pilotonderzoek had gebruikt kunnen worden om de mate van fosfaat mobilisatie in het Haringvlietslib vast te stellen en zodanig een bijdrage kunnen leveren aan een beter inzicht in het fosfaatgedrag in het Haringvliet. Met de experimentele gegevens voor het Haringvliet zou HADES gevalideerd en indien nodig aangepast kunnen worden.

De zware metaal analyses voor de waterkolom zijn wel uitgevoerd, zodat modellering met CHARON wel plaats kon vinden. De huidige bindingsconstanten in CHARON zijn afgeleid uit literatuurwaarden. Omdat deze waarden gebaseerd zijn op onderzoek aan andere systemen (vaak geen natuurlijke systemen maar laboratorium proeven met een beperkte set variabelen) verhoogt toetsing van de in CHARON opgenomen bindingsconstanten aan de uit de analyses op het semi-natuurlijke Haringvliet systeem afgeleide verdelingscoëfficiënten de nauwkeurigheid en voorspellende waarde van CHARON voor modellering van de Haringvliet waterkolom.

4.2 Toepassing CHARON voor zware metalen

CHARON kent in de huidige modelopzet een aantal beperkingen. CHARON is in de huidige modelopzet nuldimensionaal. Dit betekent dat er geen bodem diepte profielen berekend kunnen worden of dat de uitwisseling van de waterkolom met de waterbodem beschouwd kan worden. Deze beperkingen zijn het gevolg van een keuze bij de opzet van het model en kunnen indien noodzakelijk worden opgeheven. Een andere keuze is om voor de zware metalen kinetisch evenwicht aan te nemen voor uitwisseling tussen het zwevend slib in oplossing en de waterkolom. Deze hypothese zal experimenteel getoetst worden.

De genoemde beperkingen zijn van gering belang indien het systeem in evenwicht is en de totaal concentratie ook in de waterkolom gedomineerd wordt door de vaste fase (zwevend slib). Indien de vaste fase de totaal concentratie in de waterkolom domineert zal ook een eventuele hoge nalevering van zware metalen in oplossing vanuit het poriewater naar de waterkolom geen grote invloed hebben op het systeem. Alleen indien door erosie veel anaeroob bodemmateriaal in de waterkolom gebracht wordt, waar dit vervolgens oxydeert voordat resedimentatie plaatsgevonden heeft, is er een significante flux van zware metalen vanuit de waterbodem naar de waterkolom. Omdat voorafgaand aan de experimenten de carousel eerst gedurende enige tijd in evenwicht met de omgeving wordt gebracht is het niet waarschijnlijk dat een dergelijke situatie zich voordoet. CHARON is dan ook goed toepasbaar om de concentratie in oplossing van zware metalen in de waterkolom te voorspellen.

Wegens het aerobe karakter van de waterkolom is sorptie van zware metalen aan de in het zwevend slib aanwezige sorptieplaatsen het dominerend proces voor binding van zware metalen aan de vaste fase in de waterkolom. Omdat er geen metingen aan beschikbare sorptieplaatsen (CEC) van het zwevend slib zijn uitgevoerd wordt er een uit eerdere metingen voor het Haringvliet afgeleide CEC voor het zwevend slib aangenomen. Door verhoging van de saliniteit zal de competitie om beschikbare sorptieplaatsen aan het zwevend slib toenemen. Dit proces (niet specifieke sorptie) staat centraal bij de modellering van het gedrag van zware metalen bij een toenemende saliniteit.

5 Resultaten

5.1 Experimenten ter controle geschiktheid carrousel

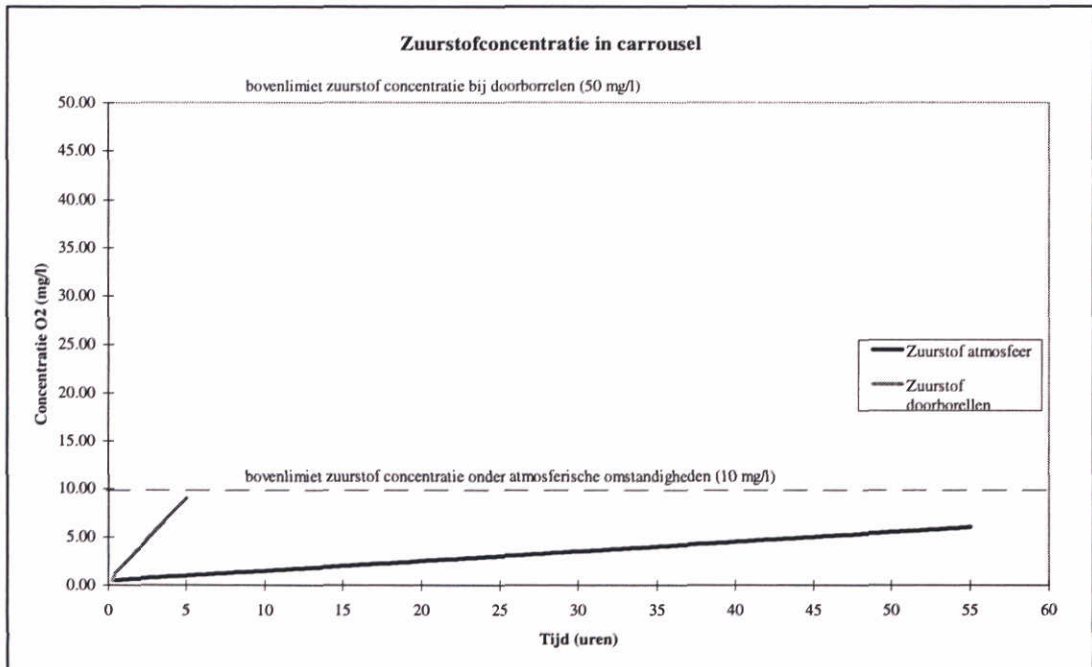
5.1.1 Zuurstofgebruik zonder waterbodem

De zuurstofconcentratie toename in de waterkolom wordt voor twee situaties bemonsterd:

1. De zuurstofopname zonder aanvullende maatregelen in de carrousel (atmosferische opname)
2. De zuurstofopname bij doorborreling met zuivere zuurstof

In beide gevallen wordt een reductor (Na_2SO_3) toegevoegd om het aanwezige zuurstof in de waterkolom te gebruiken. Bij het doorborrelen met zuurstof wordt een doorborrelingsnelheid van 1 bel/seconde aangehouden. Uitgaande van een belvolume van 4 ml komt dit neer op het toevoegen van $14\frac{1}{2}$ liter zuurstofgas per uur.

Nadat de reductor is toegevoegd daalt de zuurstofconcentratie in de carrousel zeer snel naar ongeveer 0 mg/l. Omdat een lichte overmaat is toegevoegd duurt het enige tijd voordat de zuurstofconcentratie weer oploopt. Vanaf het moment dat de zuurstofconcentratie weer oploopt wordt de zuurstofconcentratie in oplossing elk kwartier gemeten (Figuur 5-1).

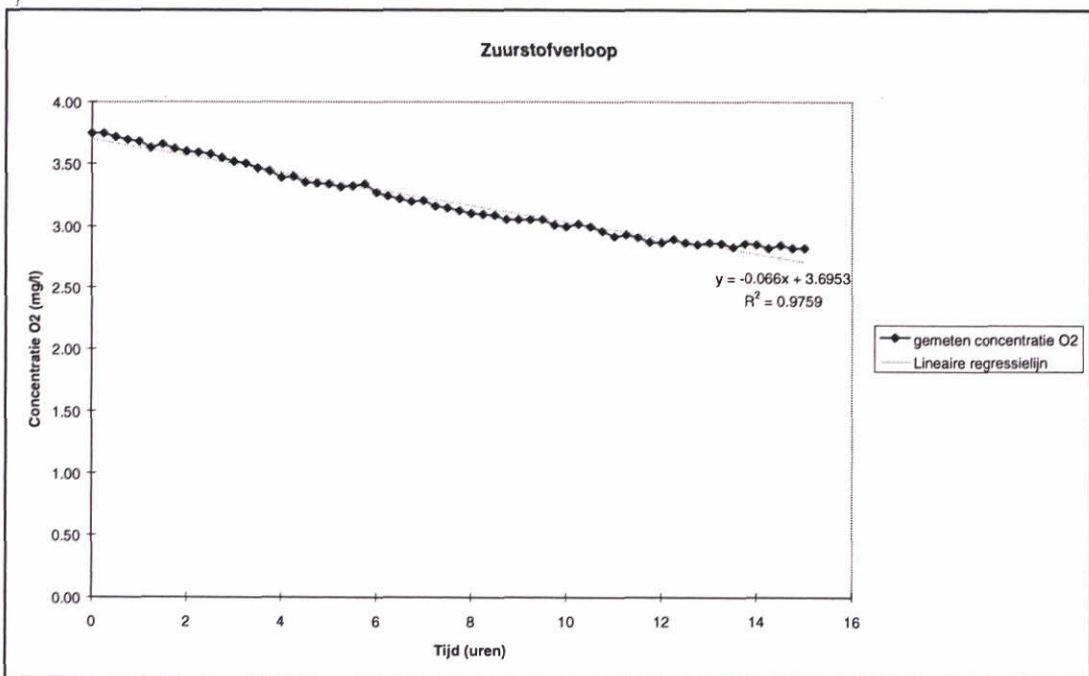


Figuur 5-1: Zuurstofconcentratieverloop in carrousel

De concentratietoename in de carrousel door uitwisseling met atmosfeer bedraagt 10 mg/(1.uur). Uitgaande van het carrouselvolume van ongeveer 300 liter en het carrousel bodemoppervlak van 1,3 m² bedraagt de zuurstoflevering naar de in de carrousel aan-gebrachte waterbodem 0,002 g/(m².dag). Dit is veel lager dan de SOD van de waterbodem zodat aanvullende doorborreling met zuurstof noodzakelijk is.

5.1.2 Zuurstofgebruik met waterbodem

Na aanbrengen van het slib uit het Haringvliet in de carrousel is de zuurstofconcentratie in de waterkolom gedurende een kleine dag gevolgd zonder doorborreling. Het verloop van de zuurstofconcentratie is een maat voor het zuurstofgebruik van de bodem (Figuur 5-2).



Figuur 5-2: Zuurstofconcentratieverloop indien er geen doorborreling plaatsvindt

Opvallend in Figuur 52 is de lage initiële zuurstof concentratie in de carrousel. Dit is het gevolg van het verstrijken van enige tijd na het aanbrengen van de carrousel en het volledig afvullen van de carrousel voorafgaand aan monsternamen. Door de turbulente omstandigheden tijdens het vullen van de carrousel is de zwevend slib concentratie tijdelijk zeer hoog en worden veel snel afbreekbare stoffen in oplossing gebracht (mogelijke snel afbreekbare stoffen zijn amorf ijzer of labiel organisch materiaal).

Behalve de gemeten zuurstofafname wordt ook de uit de atmosfeer opgenomen hoeveelheid zuurstof gebruikt voor afbraak. De zuurstofopname uit de atmosfeer bedroeg:

Opname zuurstof uit atmosfeer:	0,10 mg/(1.uur)
Afname zuurstofconcentratie in waterkolom:	0,07 mg/(1.uur)
Totaal zuurstofgebruik:	0,17 mg/(1.uur)

Carrouselvolume	= 311 liter
Oppervlak bodem carrousel	= 1,31 m ²

Zuurstofgebruik bodem = 1,0 gram/(m².dag)

Indien het berekende zuurstofgebruik vergeleken wordt met het zuurstofgebruik zoals geschat in paragraaf 2.2 dan valt het zuurstofgebruik van de aangebrachte waterbodem enigszins laag uit. De zuurstofconsumptie van de waterbodem valt ruim binnen de mogelijkheden om de waterkolom door middel van zuurstofdoorborreling aerob te houden. Behalve doorborreling met zuurstof zijn er dan ook geen aanvullende maatregelen nodig om te voorkomen dat de waterkolom zuurstofloos wordt.

5.1.3 Bepaling geschiktheid carousel voor onderzoek zware metalen

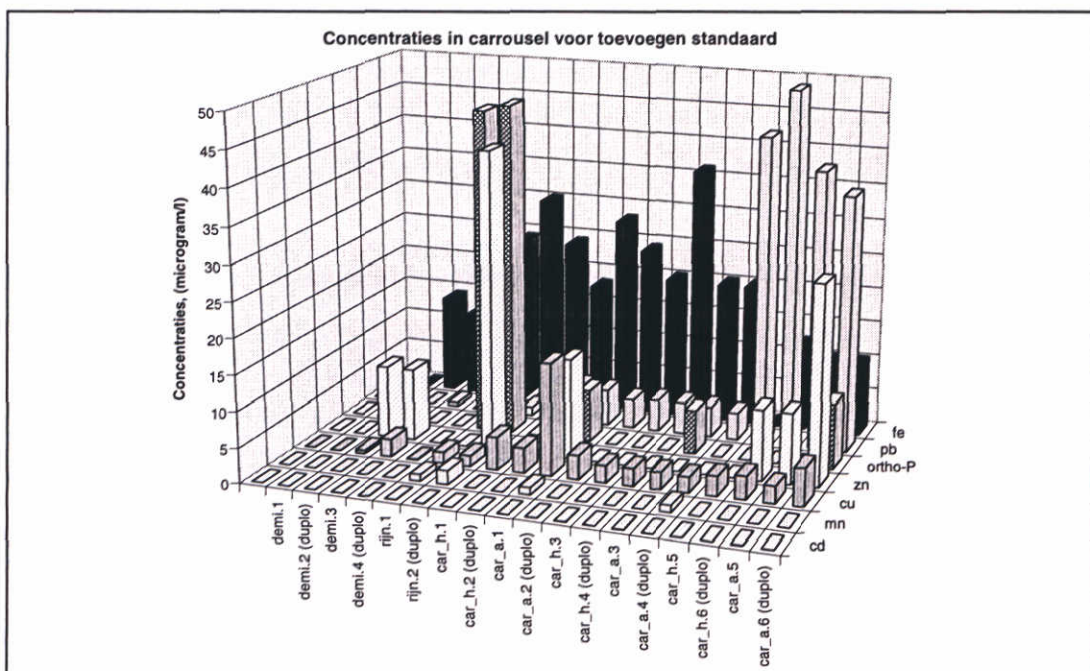
Resultaten

De analyseresultaten van het geschiktheidsonderzoek staan weergegeven in **bijlage 3**. In bijlage 3 zijn de analyseresultaten in tabelvorm weergegeven. Indien de grafische weergave van de analyseresultaten onvoldoende duidelijkheid verschaft wordt verwezen naar de bijlage.

Een grafische interpretatie van de analyseresultaten kan het inzicht in de concentraties zoals deze zich in de carousel voordoen verhogen. Hierbij wordt de tweedeling voor en na het toevoegen van de standaarden gehanteerd. Voor het toevoegen van de standaarden kan met name de contaminatie door de carousel vastgesteld worden. Na het toevoegen van de standaarden kan nagegaan worden of er verliezen in de carousel plaatsvinden (door bijvoorbeeld sorptie aan de wand of sorptie aan enkele na schoonmaken achtergebleven vaste deeltjes).

Analyseresultaten voor toevoegen standaarden

Als eerste wordt de concentratie voor het toevoegen van de standaarden gegeven (Figuur 5-3). Hierbij is niet alleen de concentratie in de carousel op verschillende tijdstippen weergegeven, maar ook de kwaliteit van het gebruikte demi-water en kunstmatig Rijnwater. Op deze manier kan de bijdrage van de carousel aan de waterkwaliteit worden afgeleid.



Figuur 5-3: Concentraties in carousel voor toevoegen standaard

Let op, alle concentraties in Figuur 5-3 zijn in $\mu\text{g/l}$, ook ortho-fosfaat (heeft omrekening plaatsgevonden van mg/l naar $\mu\text{g/l}$). Er heeft een herindeling van de presentatie volgorde van de meetwaarden plaatsgevonden om een zo optimaal mogelijke weergaven te verkrijgen. Conclusies welke aan de hand van Figuur 5-3 (voor presentatie in tabelvorm, zie bijlage 3) getrokken kunnen worden zijn:

- Het demi-water een geringe verhoging van de zink concentratie kent (aantal demi-water metingen met $10 \mu\text{g/l}$ zink of meer, terwijl de zink concentratie beneden de detectielimiet had moeten liggen ($1 \mu\text{g/l}$)).
- De hoge koperconcentratie in het leidingwater (zie resultaten fase 1) heeft niet tot gevolg dat het demi-water (gemaakt uit het leidingwater door middel van ionwisseling op een hars filter) een koperconcentratie boven de $1 \mu\text{g/l}$ heeft. Dit is een factor 100 lager dan de eerder gemeten concentraties in het leidingwater.
- De ijzerconcentratie is min of meer constant en ligt iets boven de detectielimiet. Ook nu komen de hoge gemeten ijzerconcentraties in het leidingwater niet meer voor.
- Het kunstmatig Rijnwater is met fosfaat gecontamineerd. Door de sterke verdunning van de stock oplossing leidt de fosfaat contaminatie van het kunstmatig Rijnwater tot een sterk verhoogde concentratie in de carrousel.
- Zink vormt mogelijk een probleem voor het kunstmatig Rijnwater. Dit is echter zeer onzeker omdat de duplometing een concentratie beneden de detectielimiet kent.
- De auto-sampler niet tot extra contaminatie leidt. De spreiding in de duplo-metingen is vaak groter dan de verschillen tussen handmatig en automatisch monsternamen.
- De carrousel lijkt een lichte contaminatie met koper te veroorzaken. De verhoging van de koperconcentratie in oplossing is echter zeer gering.
- Mogelijk vindt er een lichte zinkcontaminatie in de carrousel plaatsvindt bij langere contacttijden (langer dan 4 dagen). Echter, twee van de vier demi-water metingen en één van de twee metingen voor het kunstmatig Rijnwater geven vergelijkbare concentraties. De trend dat de zinkconcentratie in de carrousel toeneemt voor langere contacttijden is dan ook moeilijk te bevestigen.
- De carrousel kent een loodcontaminatie probleem. Lood was in het voorafgaande onderzoek ook probleemstof nummer één in de carrousel. Hoewel de gemeten loodconcentraties in de carrousel nu ongeveer een factor 2 lager liggen dan de in fase 1 gemeten concentratie, blijft de loodconcentratie in de carrousel ver boven de in het demi-water gemeten concentratie. Bovendien lijkt de afgifte van lood door de carrousel toe te nemen in de tijd. De loodconcentratie na een contacttijd van vier dagen is ongeveer 10 keer zo hoog als na $\frac{1}{2}$ uur, wat duidt op een langzame loodafgifte van de carrousel naar de waterkolom.

De belangrijkste conclusies zijn dat het bij WL beschikbare demi-water geschikt lijkt voor het vervolgonderzoek, waarbij wel rekening gehouden dient te worden met een redelijk hoge achtergrondconcentratie voor zink. De loodafgifte van de carrousel blijft een probleem. Na eliminatie van de invloed van de ventilatoren boven de carrousel is de meest waarschijnlijke oorzaak dat de boven- en onderplaat van de carrousel behandeld zijn met een loodhoudende verf.

Analyseresultaten na toevoegen standaarden

Bij de weergave van de analyseresultaten wordt gebruik gemaakt van de theoretische concentratie in oplossing. Dit is de berekende concentratie in oplossing na het toevoegen van de standaarden. Omdat het carouselwater echter al enige dagen met carousel in contact heeft gestaan (carousel contaminatie experiment) wordt echter nog een tweede referentiekader gebruikt, namelijk de concentratie na het toevoegen van de standaarden opgeteld met de concentratie in de carousel na een contacttijd van vier dagen. Hiertoe is de gemiddelde concentratie van de beschikbare analyses berekend na vier dagen contacttijd in de carousel, vlak voor het toevoegen van de standaard (car_h5, car_h6, car_a5 en car_a6) (Tabel 5-1).

Tabel 5-1: Referentie concentraties (concentratie na toevoegen standaarden plus in carousel gemeten concentratie na vier dagen door contaminatie)

	cd ug/l	cu ug/l	fe ug/l	mn ug/l	pb ug/l	zn ug/l	ortho-p ug/l	
Theoretische concentratie in carousel (= toegevoegde standaard)		2	2	0	0	2	20	300
Gemeten concentratie in carousel na 4 dagen		0.06	3.6	10.5	0.0	42.3	14.5	6.0
Totaal concentratie in carousel bij aanvang proeven		2.06	5.6	10.5	0.0	44.3	34.5	306.0

Zware metalen

De gemiddelde concentratie in de carousel na het toevoegen van de standaarden versus de carouselconcentratie na vier dagen voor het toevoegen van de standaarden staat weergegeven Tabel 5-2. Tabel 5-2 betreft de gemiddelde concentratie van de duplo's. In bijlage 3 worden de individuele metingen weergegeven.

Tabel 5-2: Concentratieverloop in de tijd in de carousel na toevoegen standaarden

Gemiddelde concentratie in carousel	cd ug/l	cu ug/l	fe ug/l	mn ug/l	pb ug/l	zn ug/l
1/2 uur na toevoegen standaard	2.29	4.8	0.015	2.0	44.1	30
3 dagen na toevoegen standaard	2.09	6.5	0.040	2.0	109.9	33
7 dagen na toevoegen standaard	1.90	6.3	0.062	2.7	101.5	37

Uit Tabel 5-2 kan herleid worden dat:

- Voor cadmium een lichte trend lijkt te bestaan voor sorptie aan de carousel.
- De ijzer concentratie in de carousel toe lijkt te nemen. Indien echter de individuele metingen (zie bijlage 3) beschouwd worden dan is de fluctuatie tussen de duplo's groter dan de waargenomen trend. Geconcludeerd moet dan ook worden dat de ijzerconcentratie metingen onvoldoende nauwkeurig zijn om een trend vast te stellen.
- Koper, mangaan en zink een min of meer constante tot licht oplopende concentratie hebben welke overeenkomt met totaal concentratie bij aanvang van de proeven (zie Tabel 5-1). Tijdsgerelateerde contaminatie van de carousel vindt dan ook voor deze metalen nauwelijks plaats.
- De loodconcentratie blijft oplopen. Met het toenemen van de contacttijd in de carousel blijft ook de loodafgifte van de carousel onveranderd hoog.

Na zeven dagen heeft de eerste automatische bemonstering met de auto-sampler plaatsgevonden. In de resultaten van Tabel 5-2 is mede uitgegaan van de analyseresultaten van de automatische bemonstering. Een controle of automatische monstername tot extra contaminatie leidt is dan ook op zijn plaats. In worden de resultaten voor handmatige en automatische monstername weergegeven (zie ook bijlage 3).

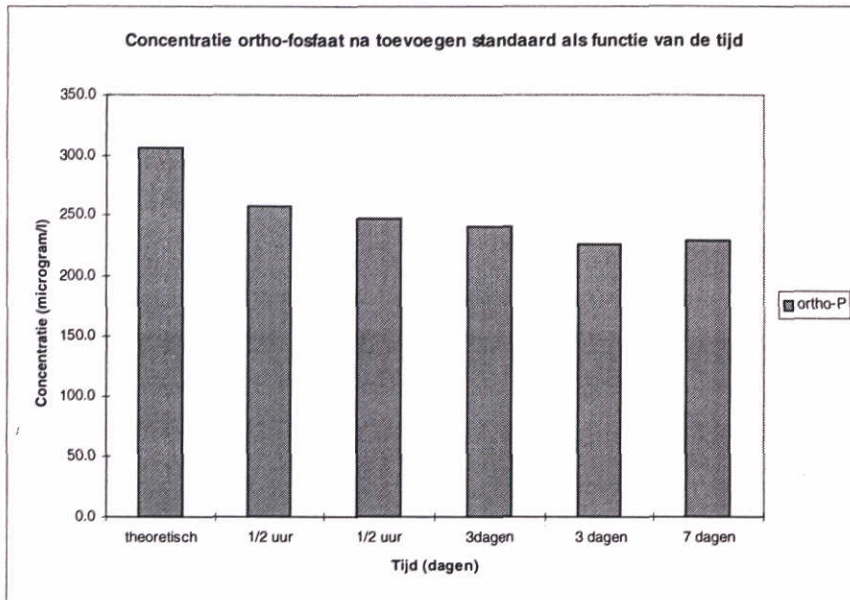
Tabel 5-3: Verschil in de gemeten carrousel concentratie bij gebruikmaking van de auto-sampler

Concentratie in carrousel na 4 dagen	cd ug/l	cu ug/l	fe ug/l	mn ug/l	pb ug/l	zn ug/l
handmatig	1.97	5.7	0.020	2	118	26
handmatig, duplo	1.94	5.9	0.064	2	84.9	24
automatisch	1.80	7.3	0.102	4	n.t.b.	60
automatisch, duplo	-	-	-	-	-	-

Voor het duplo monster van de auto-sampler zijn geen metaal concentraties bepaald. Dit monster is bij verzenden zoekgeraakt. Bij vergelijking tussen de handmatig genomen monsters en het resterende auto-sampler monster valt met name de wat hogere koper en zink concentratie in het auto-sampler monster op (de ijzerconcentratie was te sterk aan fluctuatie onderhevig om conclusies te kunnen trekken). Enige contaminatie lijkt dan ook niet uit te sluiten. Dit is in tegenspraak met de eerdere metingen met de auto-sampler, waar geconcludeerd werd dat het nemen van monsters met de auto-sampler geen effect heeft op de concentratie in oplossing. Het beperkt aantal metingen en de foutenmarge in de analyse (spreiding in duplo metingen) spelen echter hierbij een rol, zodat geen eendoordeel gegeven kan worden omtrent de contaminatie door de auto-sampler. Vooralsnog lijkt de contaminatie gering en wordt verwacht dat de concentraties in de waterfase van de carrousel bij de aanwezigheid van een slibbodem zodanig hoog zijn dat een geringe contaminatie verwaarloosbaar is voor het eindresultaat. De auto-sampler zal dan ook gebruikt worden voor monstername.

Ortho-fosfaat

Een plot voor alle gemeten ortho-fosfaat is weinig zinvol omdat de concentratie ortho-fosfaat voor drie van de vier monsters met een contacttijd van 7 dagen (vanaf injectie standaard) een concentratie hebben welke ongeveer een factor 10.000 boven concentratie van de toegevoegde standaard ligt. Voor de overige geldt dat de ortho-fosfaat concentratie juist iets lager is dan de theoretische concentratie na het toevoegen van de standaarden. De concentratie lijkt zelfs enigszins af te nemen met de tijd (Figuur 5-4).



Figuur 5-4: Ortho-fosfaat concentratie als functie van contacttijd, hoge concentraties niet meegenomen

Enkele belangrijke constatering zijn:

- Ortho-fosfaat lijkt in lichte mate uit de waterfase te verdwijnen. Vermoedelijk wordt dit veroorzaakt door sorptie aan ijzeroxide (roest), wat bij schoonmaken van de carousel mogelijk niet geheel verwijderd is (na schoonmaken waren nog enkele korreltjes zand/slib of mogelijk roest van de ventilator aanwezig, ondanks veelvuldig spoelen en dweilen van de bodem).
- Bij de monstername of analyse van de ortho-fosfaat monsters is voor een drietal monsters contaminatie opgetreden. Een duplo meting met een concentratie welke bijna een factor 10.000 boven de eerste meting is anders niet te verklaren. Mogelijke oorzaken zijn de monsteropwerking of een foutieve analyse.

Algemene conclusies

Het in deze fase uitgevoerde gevoeligheidsonderzoek heeft, evenals in fase 1, niet geheel eenduidige antwoorden opgeleverd. Dit ondanks een betere analysetechniek voor de zware metalen en het meten van ortho-fosfaat. Niet alleen weken concentraties af van verwachte waarden, ook de spreiding tussen de duplo metingen was voor een groot aantal monsters groot (een factor twee was niet ongebruikelijk, met een factor 10.000 als uitschieter).

Uitgaande dat er geen contaminatie van het monster optreedt bij de analyse van het monster (uitgevoerd bij het RIZA) is de meest waarschijnlijke oorzaak voor deze grote spreiding een onvoldoende schoon laboratorium voor monstername en monsteropwerking. Indien monsteropwerking voor zware metaal concentratiebepaling en fosfaat bepaling bij WL moet plaatsvinden moeten de voorzieningen voor een goede monsteropwerking ingrijpend worden herzien en uitgebreid. Te denken valt aan het inrichten van een laminaire flow zuurkast in een stofvrije ruimte, met een goede discipline omtrent kleding, schoonmaken en omgang met de monsters bij de uitvoerende medewerkers. Voorlopig kan monsteropwerking waarbij een zeer nauwkeurige analyse van zware metaalconcentraties voorop staat dan ook beter worden uitbesteed.

Met de huidige inrichting van de chemische faciliteiten bij WL kan chemisch onderzoek naar zware metalen uitgevoerd worden waarbij voor de resultaten een redelijk grote onnauwkeurigheidsmarge genomen moet worden (enkele $\mu\text{g/l}$ in plaats van de analyse technisch mogelijke tienden van $\mu\text{g/l}$). Dit heeft ook gevolgen voor modelverificatie. De metingen voor ortho-fosfaat lijken op een absolute concentratieschaal (concentratie ortho-fosfaat veel hoger dan zware metaal concentraties) minder spreiding te kennen en een grotere mate van nauwkeurigheid te bezitten. Echter, ook voor ortho-fosfaat geldt dat contaminatie, vermoedelijk tijdens het opwerken van het monster, de betrouwbaarheid van de metingen doet afnemen.

Het bij WL beschikbare demi-water is geschikt voor chemisch onderzoek, waarbij wel rekening gehouden dient te worden met een lichte zink contaminatie. Ook koper is in geringe concentraties in het demi-water aanwezig.

Adsorptie van zware metalen aan de carrousel vindt niet of nauwelijks plaats. Mogelijk sorbeert ortho-fosfaat in geringe mate. Desorptie van zware metalen is voor enkele metalen wel een probleem. Voor koper wordt ook voor korte tijdschalen (1 dag) een lichte concentratieverhoging geconstateerd. De kopercontaminatie neemt niet toe met langere contacttijden. Lood blijft het grootste probleem voor contaminatie door de carrousel. De loodconcentraties blijven gedurende de gehele contactperiode (11 dagen) oplopen van enkele $\mu\text{g/l}$ na 1 dag tot ongeveer 100 $\mu\text{g/l}$ na 11 dagen.

5.2 Experimenten ter bepaling mobilisatie zware metalen en fosfaat

Resultaten

De analyseresultaten staan weergegeven in **bijlage 4**. Aan de hand van de zwevend stof concentratie en het verschil in de gemeten concentratie tussen gefiltreerde en ongefiltreerde monsters kan ook de zwevend stof gebonden concentratie worden afgeleid. Ook de afgeleide zwevend stof concentratie is weergegeven in **bijlage 4**.

Het RIZA heeft geen ortho-fosfaat metingen uitgevoerd, zodat geen uitspraken gedaan kunnen worden over het fosfaat gedrag.

5.2.1 Chemische modelvariatie

Een gedetailleerde beschouwing van de analyseresultaten van het verzoutingsexperiment kan het best in relatie met de modelberekeningen uitgevoerd worden. Dit onderdeel zal dan ook nader worden uitgewerkt bij het beschouwen van de modelresultaten.

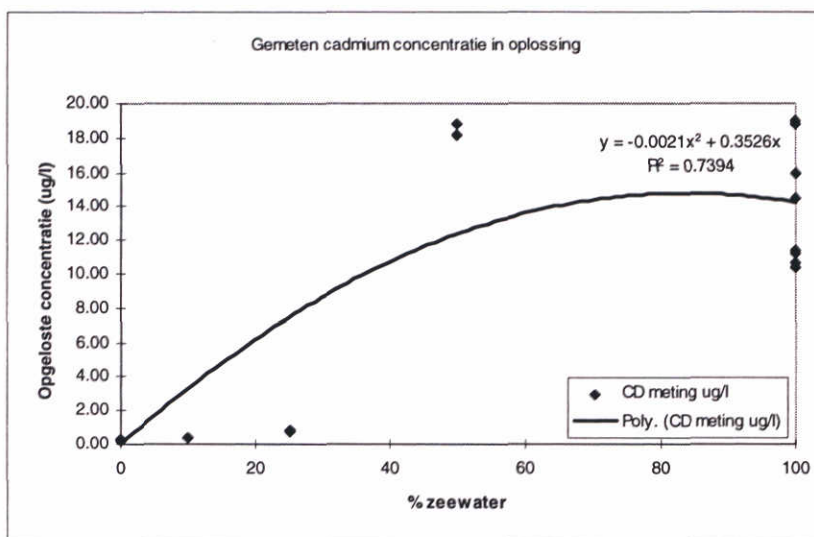
Indien de analyseresultaten voor het verzoutingsexperiment beoordeeld worden op globale trends en consistentie zijn er een aantal opvallende punten:

- Een toenemende saliniteit leidt voor cadmium en zink tot hogere concentratie in oplossing. Voor koper en lood lijkt de concentratie in oplossing eerder af te nemen. Koper en lood worden niet gemodelleerd (beide zijn ter controle van contaminatie door de carrousel bepaald) en worden dan ook niet verder beschouwd.
- De zwevend stof concentratie neemt sterk toe bij een verhoogde soliditeit. Dit lijkt in tegenspraak met het waargenomen "uitvlokken" van zwevend stof in een aantal estuaria, maar kan verklaart worden door de afnemende bodemstabiliteit bij een veranderende kation kleibezetting bij verzouting.

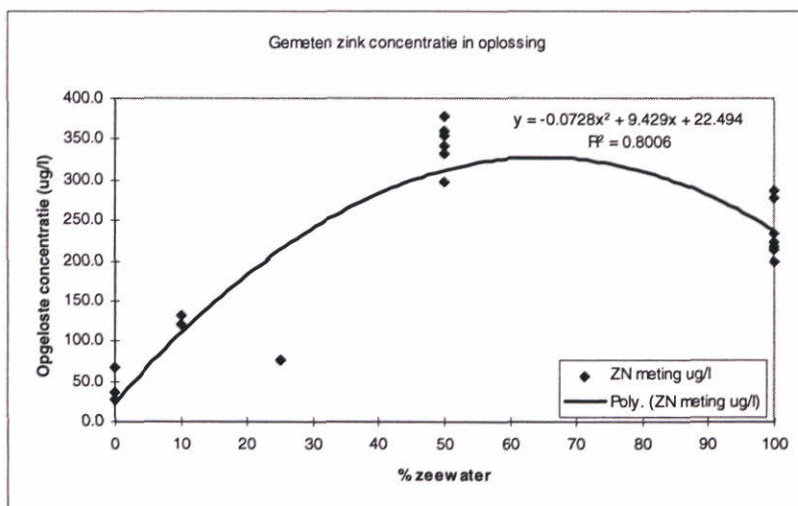
- Voor cadmium en zink geldt dat de duplo-metingen over het algemeen redelijk consistent zijn.
- Alle gefiltreerde cadmium monsters met een percentage zeewater van 50% hadden last van matrix-stoornissen bij analyse en zijn dan ook niet gemeten.

Concentratie in oplossing als functie van saliniteit

Hoewel de zwevend stof concentraties in de waterkolom sterk oplopen indien de saliniteit verhoogd wordt, geldt dat uitgaande van chemisch evenwicht de concentratie in oplossing in de waterkolom onafhankelijk is van de zwevend stof concentratie. De concentratie in oplossing kan dan ook worden weergegeven als functie van de saliniteit (Figuur 5-5 en Figuur 5-6):



Figuur 5-5: Opgelost cadmium als functie van saliniteit (meetgegevens)



Figuur 5-6: Opgelost zink als functie van saliniteit (meetgegevens)

Het feit dat de concentratie in oplossing af lijkt te nemen indien de waterkolom uit 100% zeewater bestaat kan ten dele verklaart worden doordat er voor de 100% zeewater meetgegevens gebruik gemaakt is van de data van het kinetisch experiment. Hierbij waren de contacttijden voor een aantal monsterpunten zeer kort, waardoor er mogelijk nog geen evenwicht in de waterkolom is.

De gemeten concentratie in oplossing in de carousel lijken aan de hoge kant. Ter referentie is de concentratie in oplossing in zowel een zoetwater als een zoutwater systeem berekend uitgaande van een vaste stof concentratie voor cadmium en zink gelijk aan de klasse 4 grens voor baggerspecie (boven deze grens vormen cadmium en zink een probleemstof met een hoge saneringsprioriteit). Voor de verdelingscoëfficiënt tussen de vaste fase en de opgeloste fase voor zowel zoet- als zoutwateromstandigheden is gebruik gemaakt van WL instrumentarium Lozingen in Havens (LIH) (Sonneveldt, 1996). Dit instrumentarium is specifiek ontwikkeld om de gevolgen van een lozing in een havengebied te onderzoeken. De verdelingscoëfficiënt voor de zware metalen is gecalibreerd met CHARON en de voor een zoet/zout oppervlaktewater milieu meest relevante parameters (chloride concentratie, pH en de CEC van zwevend slib) zijn in de modeldefinitie opgenomen.

$$Kd = CEC \cdot a \cdot 10^{(b \cdot pH)} \cdot 10^{(c \cdot CL^-)} \quad (5.1)$$

- Kd = verdelingscoëfficiënt (m³/kg)
- CEC = Cation Exchange Capacity (eq/kg)
- pH = pH
- CL⁻ = chloride concentratie (kg/m³)
- a = 1^e constante (m³/eq)
- b = 2^e constante (1/pH)
- c = 3^e constante (m³/kg)

De pH afhankelijkheid (2^e constante) wordt verwaarloosd. Voor de CEC wordt aangenomen dat deze 1 eq/kg bedraagt. Voor de Kd van zoetwater wordt uitgegaan van de zoetwatermediaan van Nederland (Kooij, van der, 1991). In Tabel 5-4 staat de berekende concentratie in oplossing.

Tabel 5-4: Concentratie in oplossing, uitgaande van een vaste stof concentratie gelijk aan de klasse 4 grens

Stof	Klasse 4 grens (mg/kg)	a	b	c	Kd zoet	Kd zout	Opgeloste concentratie	
					(CL ⁻ = 0,14 kg/m ³) (m ³ /kg)	(CL ⁻ = 19,32 kg/m ³) (m ³ /kg)	Zoet (ug/l)	Zout (ug/l)
Cadmium	12	1.41E+02	0	-5.80E-02	138	11	0.09	1.12
Zink	720	1.43E+02	0	-2.17E-03	143	130	5.04	5.55

Wanneer de berekende concentratie in oplossing in Tabel 5-4 vergeleken worden met de gemeten concentratie in oplossing in de figuren 5-5 en 5-6 dan valt op dat de gemeten concentratie meer dan een factor 10 boven de berekende concentratie ligt. Dit kan veroorzaakt zijn door een veel hogere vaste stof concentratie dan aangenomen. Ter controle de cadmium en zink concentratie van het Haringvlietslib zoals bepaald voorafgaand en tijdens de proeven (Tabel 5-5).

Tabel 5-5: Concentratie in oplossing, uitgaande van gemeten vaste stof concentraties Haringvlietslib

Moment van monstername	Cd vast (mg/kg)	Zn vast (mg/kg)	Chloride (kg/m ³)	Kd Cd (m ³ /kg)	Kd Zn (m ³ /kg)	Cd opgelost (ug/l)	Zn opgelost (ug/l)
slib direct uit aangeleverde ton	5.40	666	0.14	138	143	0.04	4.66
slib na zoete initialisatie, toplaag (+/- 2 cm)	4.70	535	0.14	138	143	0.03	3.74
slib na zoete initialisatie, diepere laag (+/- 2 tot 8 cm)	5.53	639	0.14	138	143	0.04	4.47
slib bij sal 50% zeewater, gemengd monster (0 tot 5 cm)	4.34	496	9.73	38	136	0.11	3.64
slib bij sal 100% zeewater, gemengd monster (0 tot 5 cm)	4.85	596	19.32	11	130	0.45	4.59

De in oplossing gemeten cadmium en zink concentratie is veel hoger dan op grond van literatuurwaarden omtrent de verdelingscoëfficiënt vast/opgelost verwacht zou worden. Hoewel verdelingscoëfficiënten in een natuurlijk systeem sterk afhankelijk zijn van de eigenschappen van het systeem is de afwijking (voor cadmium ongeveer een factor 30, voor zink oplopend tot bijna een factor 100) wel erg groot. Een duidelijke oorzaak voor deze hogere concentratie in oplossing is momenteel niet aan te wijzen.

Zwevend stof concentratie als functie van de saliniteit

Niet alleen de concentratie in oplossing neemt toe bij een oplopend zoutgehalte, ook de zwevend stofconcentratie neemt sterk toe. Een mogelijke verklaring voor de oplopende zwevend stof gehalten bij een toenemende saliniteit is de veranderende bezetting van de ladingsplaatsen van de kleideeltjes. Door preferente sorptie van kalium en een zeer sterk oplopende natriumgehalte neemt de bezettingsgraad van eenwaardige kationen aan de klei toe bij een oplopende saliniteit. De bodemstabiliteit neemt hierdoor af en de erodeerbaarheid van de waterbodem neemt toe. Een oplopende saliniteit heeft dus invloed op de fysische eigenschappen van de waterbodem.

Wegens de invloed van de complexbezetting van de kleideeltjes op de zwevend stof concentratie in de waterbodem wordt bij de modelberekeningen ook specifiek gekeken naar de CEC bezetting als functie van de saliniteit.

5.2.2 Fysische modelvariatie

De cadmium concentratie in de waterkolom bij een laag zwevend slib gehalte (minimale draaisnelheid in getijdencyclus) kon wegens analytische problemen niet bepaald worden. Alleen voor zink kan dan ook een eventueel verschil in opgeloste en zwevend slib gebonden concentratie als functie van de mate van bodemerosie (zwevend slib concentratie) worden vastgesteld.

De pH varieert niet gedurende de getijdencyclus. Ook het zuurstofgehalte in de waterkolom daalt niet ten gevolge van een hoger zwevend slib gehalte. Er kan dan ook geen sterke toename van het reducerend vermogen van het systeem bij een verhoogd zwevend slibgehalte worden vastgesteld. Indien de waterbodem tot vlak onder het grensvlak water/bodem anaeroob zou zijn, zou bij een verhoogde bodemerosie verwacht worden dat gereduceerd zwevend slib in de waterkolom aanwezig zou zijn. Het zuurstofgehalte in de waterkolom zou dan dalen. Het feit dat de zuurstof concentratie in de carrousel bij langzaam doorborrelen bij een hoge draaisnelheid niet afneemt lijkt dan ook te duiden op een geoxydeerde toplaag. De dikte van deze toplaag is voldoende om te voorkomen dat er ook gereduceerd materiaal erodeert.

Aan de hand van de zwevend slib concentratie bij maximale draaisnelheid van de carrousel kan een schatting gemaakt worden van de dikte van de aan erosie/sedimentatie onderhevige toplaag van de waterbodem. Voor het maken van de schatting wordt gebruik gemaakt van de volgende gegevens en aannames:

- zwevend slib concentratie bij maximale draaisnelheid = 11685 gram/m³
- Hoogte waterkolom = 20 cm
- Dichtheid vaste fase = 2500 kg/m³
- Porositeit toplaag waterbodem = 0,8

De totale hoeveelheid vaste fase welke in de waterkolom aanwezig is kan berekend worden door middel van de zwevend slib concentratie en de hoogte van de waterkolom. De aan erosie onderhevige toplaag van de bodem bedraagt ongeveer 0,5 cm. Deze dikte komt overeen met de in de waterbodem vastgestelde lichte verkleuring van de toplaag van ongeveer ½ cm.

In Tabel 5-6 worden de resultaten van de zware metaal en fosfaat analyses weergegeven bij zowel een hoge draaisnelheid in de carrousel als bij een zeer lage draaisnelheid:

Tabel 5-6: Concentratie in oplossing als functie van draaisnelheid carrousel

	Zw. slib (gram/m ³)	Opgelost Cd (mg/m ³)	Opgelost Zn (mg/m ³)	Opgelost P (mg/m ³)	Vast Cd (mg/kg)	Vast Zn (mg/kg)	Vast P (mg/kg)
Lage draaisnelheid	221	n.t.b.	333		n.t.b.	633	
		n.t.b.	342		n.t.b.	163	
Hoge draaisnelheid	10401	18,2	297		5,5	1106	
		18,8	315		5,1	1123	

De vaste stof concentratie is niet gebaseerd op metingen aan het gefiltreerde zwevend slib, maar op de bepaling tussen het verschil in totaal cadmium en zink in gefiltreerde en ongefiltreerde monsters. Indien de op deze manier verkregen vaste stof concentraties vergeleken worden met de vaste stof concentratie van het 'vaste' slib (dat wil zeggen het slib op de bodemplaat van de carrousel) zoals weergegeven in Tabel 5-5, dan valt op dat de meeste 'indirecte' vaste stof concentratiebepalingen redelijk in de range van de directe concentratiebepaling van de vaste stof bij de betreffende saliniteit (50% zeewater) liggen. Wel kent met name de zink bepaling een grote mate van spreiding in de analyseresultaten, waaruit blijkt dat de 'indirecte' vaste stof concentratiebepaling een grote mate van onnauwkeurigheid kent.

5.2.3 Evaluatie evenwichtssnelheid bodem/water uitwisseling

Gedurende de periode van vier dagen van het experiment is de zuurstofconcentratie in de carrousel onderhevig geweest aan relatief grote schommelingen. De zuurstofconcentratie is echter nooit onder de 7 mg/l liter gekomen, zodat de waterkolom voor de gehele periode als aerob beschouwd mag worden. Ook de schommelingen in de pH waren gering (tussen een pH van 7.4 en 7.2). Eventuele veranderingen in de concentratie in oplossing zijn dan ook het gevolg van:

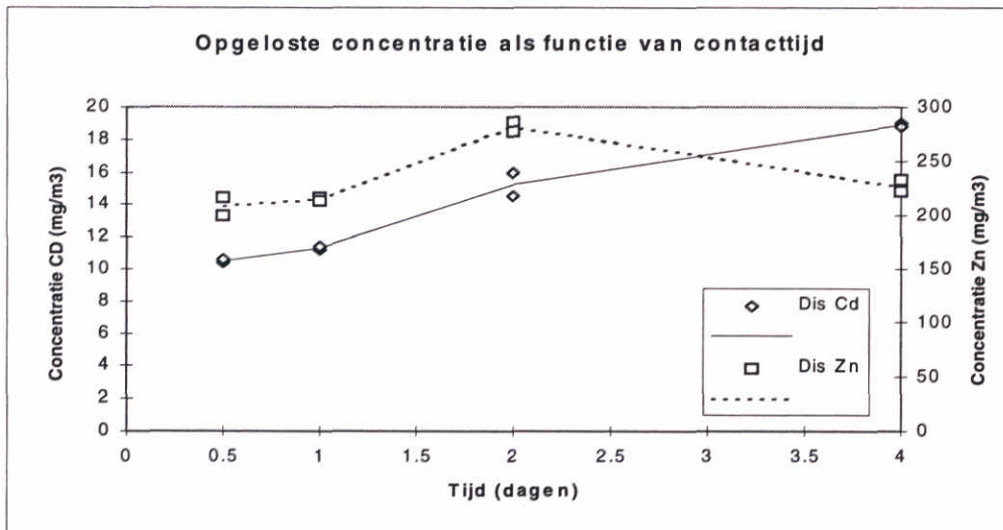
1. Nalevering vanuit de waterbodem
2. Desorptie vanuit het zwevend slib
3. Resuspensie van gereduceerde waterbodem en oxydatie van dit gereduceerde slib in de waterkolom

Optie drie lijkt niet erg waarschijnlijk omdat in paragraaf 5.2.2 al is vastgesteld dat de toplaag van de waterbodem welke aan erosie onderhevig is geoxydeerd is. Nalevering vanuit de waterbodem (optie 1) en desorptie vanuit zwevend slib (optie 2) zijn echter wel mogelijk, mits de concentratie in oplossing in de waterkolom lager is dan de evenwichtsconcentratie in oplossing. Dit laatste zal aan de hand van een modelberekening in paragraaf 5.3.3 worden geëvalueerd. In Tabel 5-7 wordt de concentratie in oplossing als functie van de tijd weergegeven, om nalevering vanuit de waterbodem vast te stellen.

Tabel 5-7: Concentratie in oplossing als functie van tijd

Contacttijd <i>t</i>	Opgelost Cd (mg/m ³)	Opgelost Zn (mg/m ³)	Opgelost P (mg/m ³)
½ dag	10.40	200.0	
1 dag	10.60	217.0	
	11.20	217.0	
2 dagen	11.40	213.0	
	16.00	287.0	
4 dagen	14.50	277.0	
	19.00	222.0	
	18.80	233.0	

Alleen cadmium lijkt aan nalevering onderhevig. In Figuur 5-7 wordt de concentratie in oplossing tegen de tijd weergegeven.



Figuur 5-7: Concentratie in oplossing als functie van contacttijd

5.3 Modelresultaten

5.3.1 Resultaten modellering fosfaat met HADES

De ortho-fosfaat analyses zijn niet door het RIZA uitgevoerd. Fosfaat modellering was dan ook niet mogelijk.

5.3.2 Resultaten modellering cadmium en zink met CHARON

De modelopzet is weergegeven in **bijlage 5**. Het betreft hier de modelopzet na calibratie van de binding van cadmium en zink aan de CEC aan de hand van de meetdata.

Calibratie model aan de hand van meetdata

Voor de concentratie in de waterkolom wordt aangenomen dat er geen uitwisseling met de opgeloste fase van de waterbodem (poriewater) plaatsvindt (dit is momenteel niet in het model opgenomen voor de zware metalen en is wegens de geringe bijdrage van de opgeloste concentratie aan de totale massabalans van zowel de waterkolom als de waterbodem ook niet van belang). Wel wordt aangenomen dat een verandering van de zwevend slib concentratie het gevolg is van sedimentatie of erosie van de waterbodem.

Voor een aantal experimenten zijn zowel gefiltreerde als ongefiltreerde monsters genomen. Doordat ook de zwevend stof concentratie is vastgesteld kan op deze manier zowel de concentratie in oplossing als de zwevend stof concentratie bepaald worden. Door deze meetdata op te leggen aan CHARON kan een optimalisatie op de dataset plaatsvinden. Hierbij kan CHARON het systeem optimaliseren aan de hand van de door de gebruiker opgegeven optimalisatieparameters. Omdat metingen aan specifieke opgeloste complexen in deze studie ontbreken wordt de optimalisatie beperkt tot het aanpassen van de vast/opgelost verhouding (verdelingscoëfficiënt). Hiertoe wordt de bindingssterkte van het vrij opgeloste metaalion met de CEC gevarieerd.

De CEC van het zwevend slib is niet gemeten, zodat hiervoor een aanname gedaan moet worden. Aanname:

$$CEC = 100 \text{ meq}/100 \text{ gram vaste stof}$$

Omgerekend komt dit neer op $0.001 \text{ eq} / (\text{gram zwevend stof}/\text{m}^3)$. De CEC als functie van het zwevend stofgehalte is nu bekend. Omdat CEC kationen adsorbeert en in het natuurlijke systeem de CEC al bezet is met kationen moet nog een correctie plaatsvinden voor de bijdrage van de aan CEC gebonden concentratie in een zoetwatersysteem. Hiertoe wordt de CEC bezetting voor een zoetwatersysteem vastgesteld. Indien deze correctie tevens wordt toegepast voor zoute systemen kan CHARON met de volgende dataset gecalibreerd worden (

Tabel 5-8):

Tabel 5-8: Calibratiedata voor CHARON

MONSTER	zw stof gram/m3	SAL%	ZEEWATER								
			MG++ mol/m3	CA++ mol/m3	CO2 mol/m3	SO4-- mol/m3	CL- mol/m3	NA+ mol/m3	K+ mol/m3	CACEC mol/m3	
1A&2A	189	0	0.53	1.96	2.3	2.3	1.0	4.0	3.0	0.21	0.19
1B&2B	189	0	0.53	1.96	2.3	2.3	1.0	4.0	3.0	0.21	0.19
3A&4A	146	0	0.52	1.97	2.3	2.3	1.0	4.0	3.0	0.21	0.15
3B&4B	146	0	0.52	1.97	2.3	2.3	1.0	4.0	3.0	0.21	0.15
7A&8A	6886	50	27.76	4.93	2.3	2.3	14.6	274.6	235.6	5.49	6.89
7B&8B	6886	50	27.76	4.93	2.3	2.3	14.6	274.6	235.6	5.49	6.89
11A&12A	10401	50	28.38	4.18	2.3	2.3	14.6	274.6	235.6	5.67	10.40
11B&12B	10401	50	28.38	4.18	2.3	2.3	14.6	274.6	235.6	5.67	10.40
MONSTER	zw stof gram/m3	SAL%	MEETDATA								
			opgelost CD mol/m3	opgelost ZN mol/m3	totaal CD mol/m3	totaal ZN mol/m3	HHUM mol/m3	O2 mol/m3	PH		
1A&2A	189	0	2.22E-06	1.02E-03	1.13E-05	1.03E-02	0.030	0.23	7.3		
1B&2B	189	0	1.33E-06	4.13E-04	1.01E-05	5.54E-03	0.030	0.23	7.3		
3A&4A	146	0	2.58E-06	5.66E-04	7.56E-06	1.45E-01	0.030	0.23	7.3		
3B&4B	146	0	2.40E-06	5.66E-04	1.09E-05	1.41E-01	0.030	0.23	7.3		
7A&8A	6886	50	0.00E+00	5.49E-03	8.76E-04	1.80E-01	0.030	0.23	7.3		
7B&8B	6886	50	0.00E+00	5.41E-03	9.16E-04	1.84E-01	0.030	0.23	7.3		
11A&12A	10401	50	1.62E-04	4.54E-03	6.67E-04	1.80E-01	0.030	0.23	7.3		
11B&12B	10401	50	1.67E-04	4.82E-03	6.43E-04	1.84E-01	0.030	0.23	7.3		

In

Tabel 5-8 staan een aantal nog niet verklaarde concentraties:

- De HHUM concentratie is de DOC concentratie in de carousel. Op het moment dat de modelberekeningen werden uitgevoerd was slechts één DOC meting beschikbaar. Deze is dan ook voor alle monsters toegepast. Mocht blijken dat de rol van DOC zeer groot is en de DOC concentratie dus een belangrijke sturende parameter is, dan mag deze aanname niet gemaakt worden.
- De zuurstofconcentratie in de carousel varieerde enigszins, maar was in alle gevallen voldoende hoog om weinig invloed op de redoxpotentiaal uit te oefenen. Er is dan ook voor een gemiddelde zuurstofconcentratie gekozen ($7\frac{1}{2}$ mg/l O₂).
- De pH varieerde gedurende nauwelijks gedurende de experimenten. Ook voor de pH is daarom van een gemiddelde waarde uitgegaan.

Aan de hand van deze meetgegevens is een calibratieberekening uitgevoerd. Het resultaat van de calibratie is:

CD:	Δc CDCEC voor calibratie: -31,51	Δc CDCEC na calibratie: -30,61
ZN:	Δc ZNCEC voor calibratie: -28,86	Δc ZNCEC na calibratie: -29,74

Δc CDCEC afkomstig van Tirsch, 1979	(opgenomen in CHARON database)
Δc CDCEC afkomstig van Elrashidi, 1982	(opgenomen in CHARON database)

$$\Delta c = \Delta G / (R \cdot T) \quad (5.2)$$

ΔG = verschil in Gibbs energie tussen producten en reactanten

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (5.3)$$

K = evenwichtsconstante

De stabiliteit van de binding van cadmium aan CEC wordt iets verlaagd, waardoor de concentratie in oplossing toeneemt. Voor zink wordt de stabiliteit juist iets verhoogd, waardoor de concentratie in oplossing afneemt. In beide gevallen geldt echter dat de verandering in de stabiliteit van de binding aan CEC relatief gering (minder dan één natuurlijke logaritme), zodat geconcludeerd kan worden dat de verdeling van cadmium en zink over de vaste en opgeloste fase voor de metingen goed overeenkomt met de in CHARON opgenomen stabiliteitsconstantes voor binding aan CEC. Bovendien moet gerealiseerd worden dat de aan het model opgelegde CEC gebaseerd is op een schatting en niet op meetgegevens. Een andere aanname voor de CEC leidt tot een andere calibratiewaarde van de Δc CEC, immers;

$$K = \frac{(Cd / Zn) \cdot (CEC)}{(CdCEC / ZnCEC)} \quad (5.4)$$

Indien aangenomen zou zijn dat de CEC concentratie twee keer zo hoog zou zijn geweest, dan neemt de evenwichtsconstante met een factor twee toe. De hoeveelheid opgelost Cd/Zn blijft immers gelijk, deze is gebaseerd op metingen, zodat ook de hoeveelheid CdCEC/ZnCEC gelijk blijft. Een toename van de evenwichtsconstante met een factor twee leidt tot een toename van de Δc van $\ln(2)$.

Effect saliniteitsverhoging op mobiliteit cadmium en zink

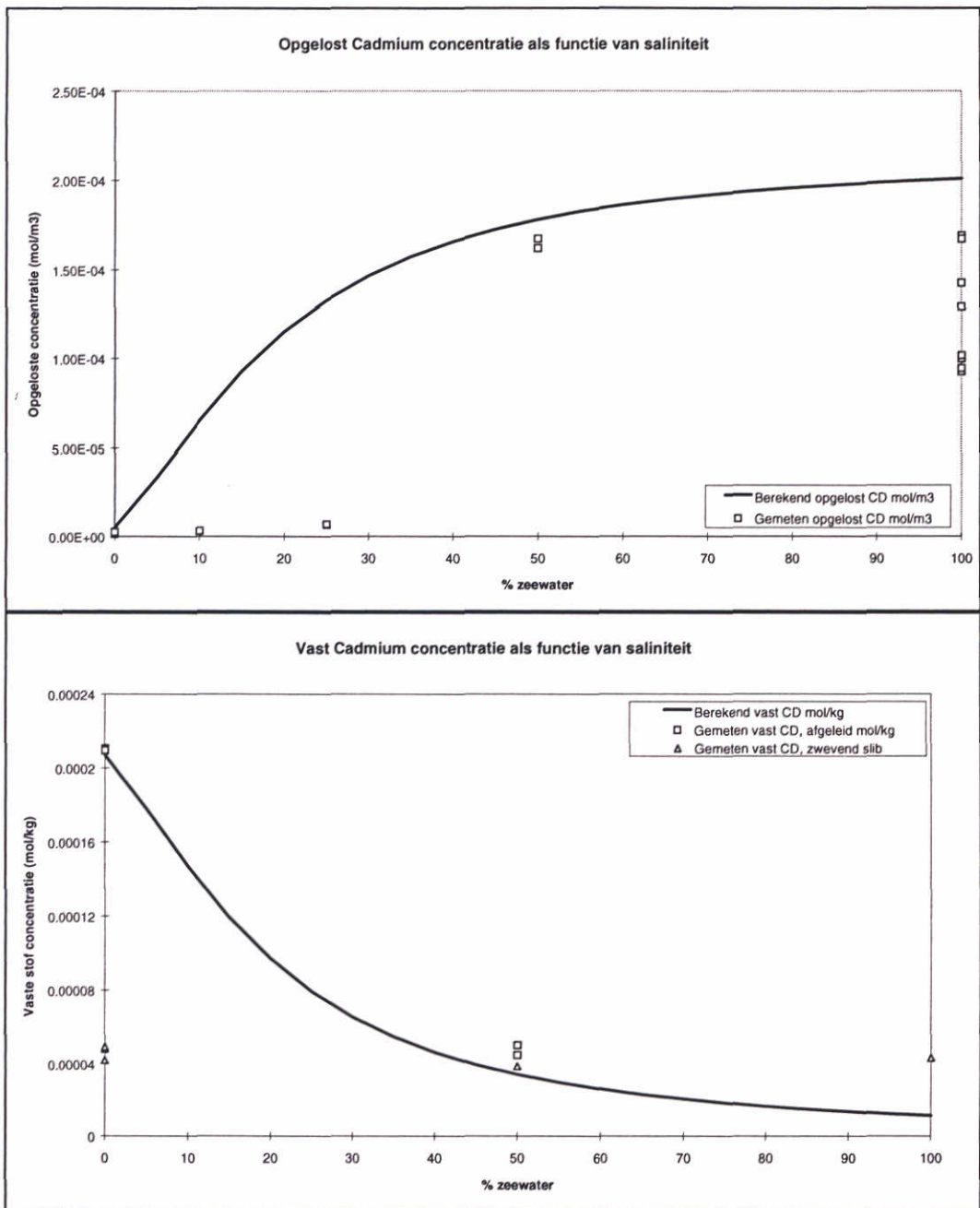
Nu CHARON gecalibreerd is op de meetdata en de calibratie succesvol lijkt, kan CHARON ook gebruikt worden om de effecten van een saliniteitsverhoging van de waterkolom te voorspellen. Om de door CHARON berekende concentraties te verifiëren aan metingen moet echter nog een oplossing gevonden worden voor de gemeten verschillende zwevend stof gehalten bij de verschillende zeewaterconcentraties, immers anders zou bij elke saliniteit de totale hoeveelheid cadmium en zink in het systeem veranderen. Er wordt daarom gekozen om voor alle saliniteiten de totaalconcentratie in het systeem terug te rekenen voor een systeem met een zwevend stof concentratie van 1000 gram/m³ (Tabel 5-9).

Tabel 5-9: Concentraties in waterkolom bij een zwevend stof concentratie van 1000 gram.m³

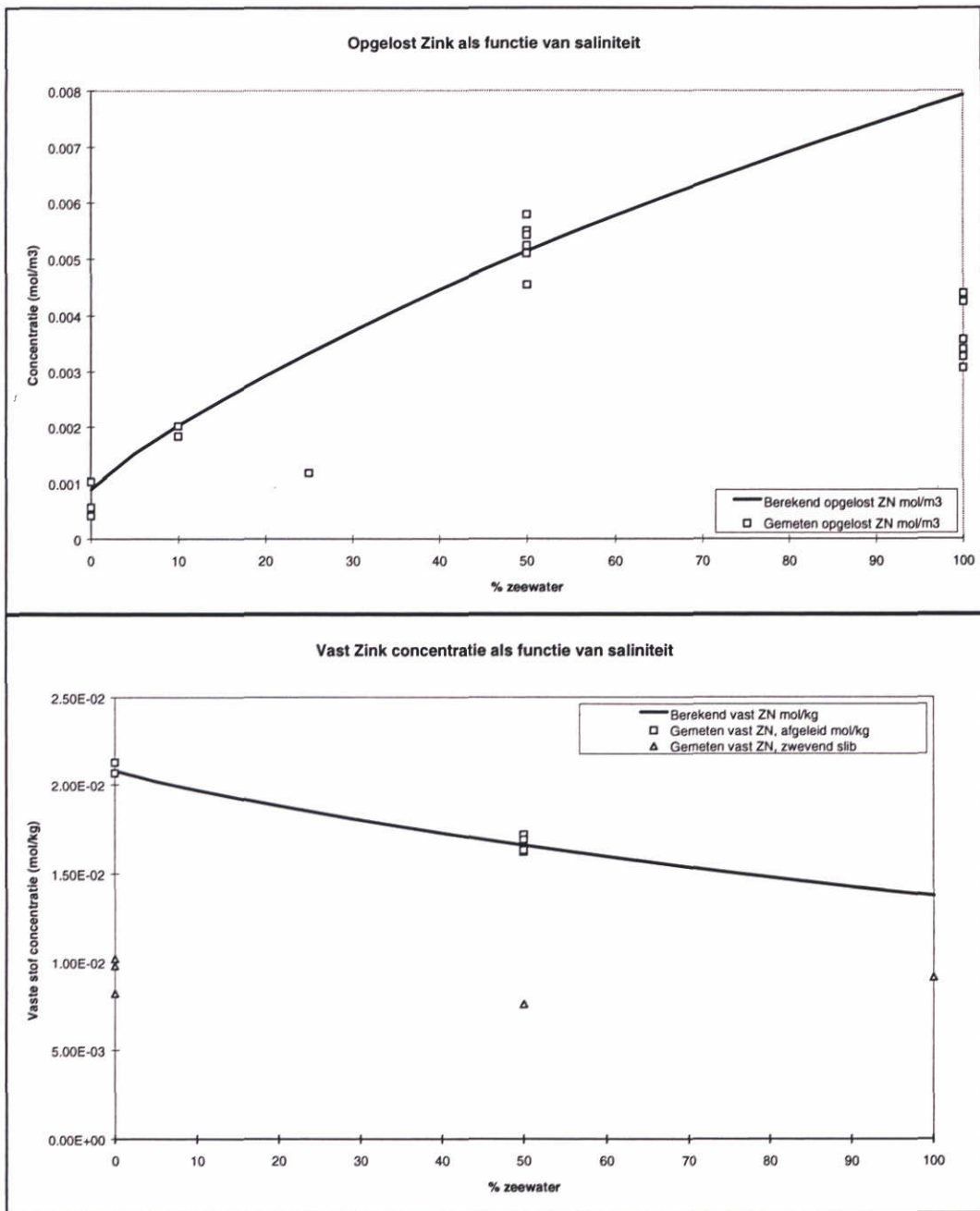
MONSTER	SAL%	zw stof gram/m3	in waterkolom gemeten				voor 1000 g/m3 zw stof			
			dis-CD mol/m3	dis-ZN mol/m3	tot-CD mol/m3	tot-ZN mol/m3	Vast-CD mol/kg	Vast-ZN mol/kg	Nieuw tot CD mol/m3	Nieuw tot ZN mol/m3
1A&2A	0	189	2.22E-06	1.02E-03	1.13E-05	1.03E-02	4.80E-05	4.93E-02	5.02E-05	5.03E-02
1B&2B	0	189	1.33E-06	4.13E-04	1.01E-05	5.54E-03	4.61E-05	2.71E-02	4.75E-05	2.75E-02
3A&4A	0	146	2.58E-06	0.000566	7.56E-06	1.45E-01	3.41E-05	9.92E-01	3.67E-05	9.93E-01
3B&4B	0	146	2.40E-06	0.000566	1.09E-05	1.41E-01	5.79E-05	9.61E-01	6.03E-05	9.62E-01
7A&8A	50	6886		0 0.005491	0.000876	0.180483		2.54E-02		3.09E-02
7B&8B	50	6886		0 0.005414	0.000916	0.183542		2.59E-02		3.13E-02
11A&12A	50	10401	0.000162	0.004543	0.000667	0.180483	4.86E-05	1.69E-02	2.11E-04	2.15E-02
11B&12B	50	10401	0.000167	0.004818	0.000643	0.183542	4.58E-05	1.72E-02	2.13E-04	2.20E-02
gemiddelde concentratie monster 11 en 12:									2.12E-04	2.17E-02

Als referentie voor het totaal cadmium en zink gehalte in de waterkolom bij een zwevend slib gehalte van 1000 g/m³ wordt uitgegaan van het gemiddelde van de monsters 11 en 12.

In Figuur 5-8 en Figuur 5-9 wordt de gemodelleerde concentratie versus de gemeten concentratie weergegeven voor zowel de concentratie in oplossing als zwevend slib gebonden concentratie. Voor de zwevend slib concentraties is zowel gebruik gemaakt van het verschil in concentratie tussen de gefiltreerde en ongefiltreerde monster, als van de zwevend slib analyses.



Figuur 5-8: Gemodelleerd versus gemeten cadmium

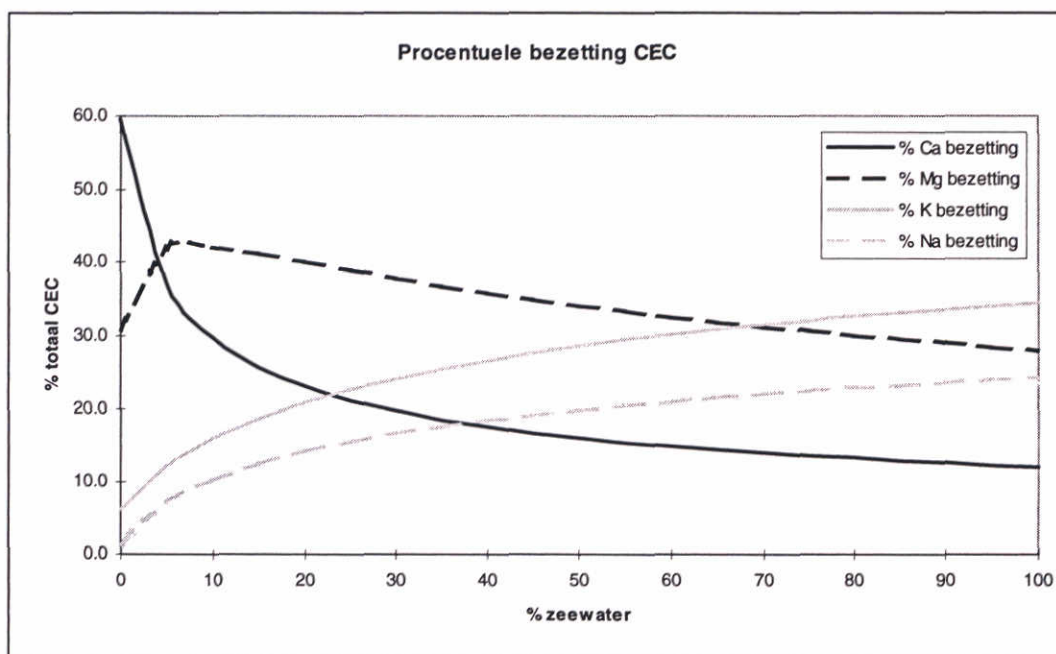


Figuur 5-9: Gemodelleerd versus gemeten zink

Opgemerkt moet worden dat zowel in Figuur 5-8 als in Figuur 5-9 zowel de opgeloste als de vaste stof concentratie berekend wordt door middel in een massabehoudend systeem. De metingen welke ter referentie staan weergegeven betreffen echter metingen bij verschillende zwevend stof concentraties, zodat een omrekening heeft plaatsgevonden. Deze omrekening zorgt voor een grote onnauwkeurigheid, omdat kleine gemeten verschillen worden vertaald naar andere sterk afwijkende systemen (veel meer of minder zwevend stof). De metingen zijn dan ook niet meer dan indicatief of de modelwaarden aan de "waargenomen" opgeloste of zwevend slib gebonden concentratie voldoet.

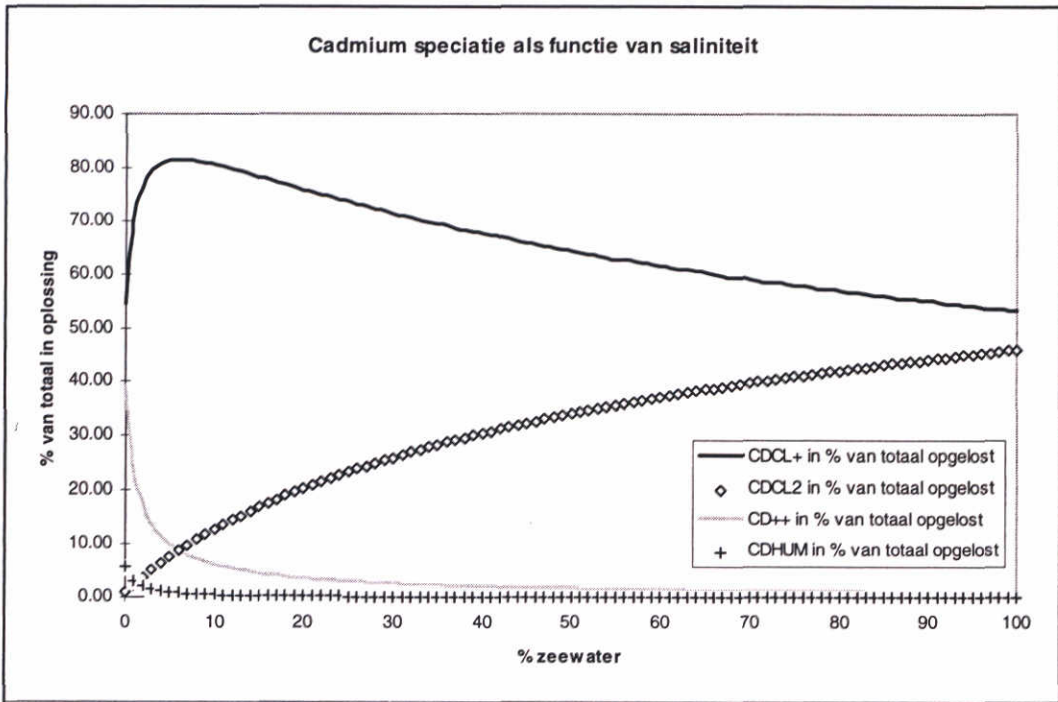
De fit van de modelresultaten op de metingen is sterk wisselend. Voor cadmium (Figuur 5-8) wordt met name bij lage saliniteiten een te hoge concentratie in oplossing voorspeld. Voor zink komen de modelresultaten beter overeen met de gemeten concentratie in oplossing (Figuur 5-9). Opvallend bij de opgeloste zink gehalten is de lagere opgeloste zinkgehalten bij 100% zeewater dan bij 50% zeewater. Op grond van de modelresultaten wordt dit niet verwacht.

De metingen lijken de modelvoorspelling dat de concentratie in oplossing toeneemt bij hogere saliniteiten te ondersteunen. Met name de opgelost cadmium concentratie neemt sterk toe bij hogere saliniteiten. De verhoogde mobiliteit van cadmium en zink kan ten dele verklaart worden door de toenemende competitie voor beschikbare CEC sorptieplaatsen. Bij hogere saliniteiten neemt met name de CEC bezetting met K en Na toe. De toename van de kalium bezetting wordt veroorzaakt door preferente sorptie, de toename van de natrium bezetting is het gevolg van de relatief hoge concentratie natrium in zeewater. Het verloop van de CEC bezetting als functie van de saliniteit wordt weergegeven in Figuur 5-10.

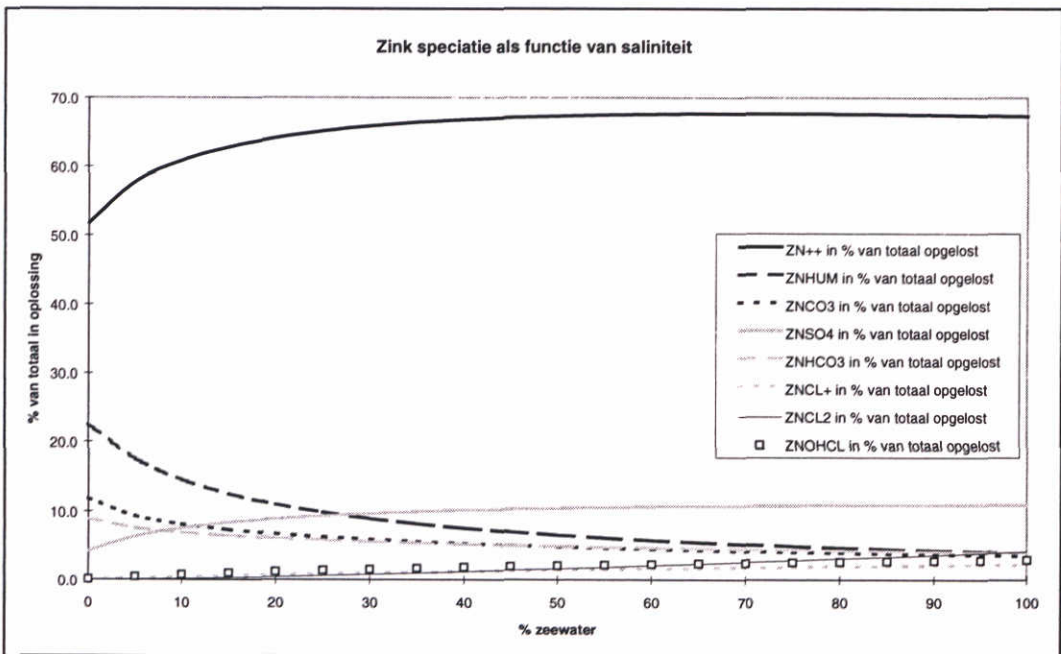


Figuur 5-10: Procentuele bezetting CEC als functie van saliniteit

Naast een verhoogde mobiliteit ten gevolgen van een toenemende concurrentie voor beschikbare CEC sorptieplaatsen speelt complexatie door met name chloride ook een rol. Dit geldt met name voor cadmium. De speciatie van cadmium en zink als functie van de saliniteit staan weergegeven in Figuur 5-11 en Figuur 5-12. Omdat de fractie opgelost eveneens toeneemt bij een toenemende saliniteit wordt gebruik gemaakt van de op de totale concentratie in oplossing genormeerde fractie.



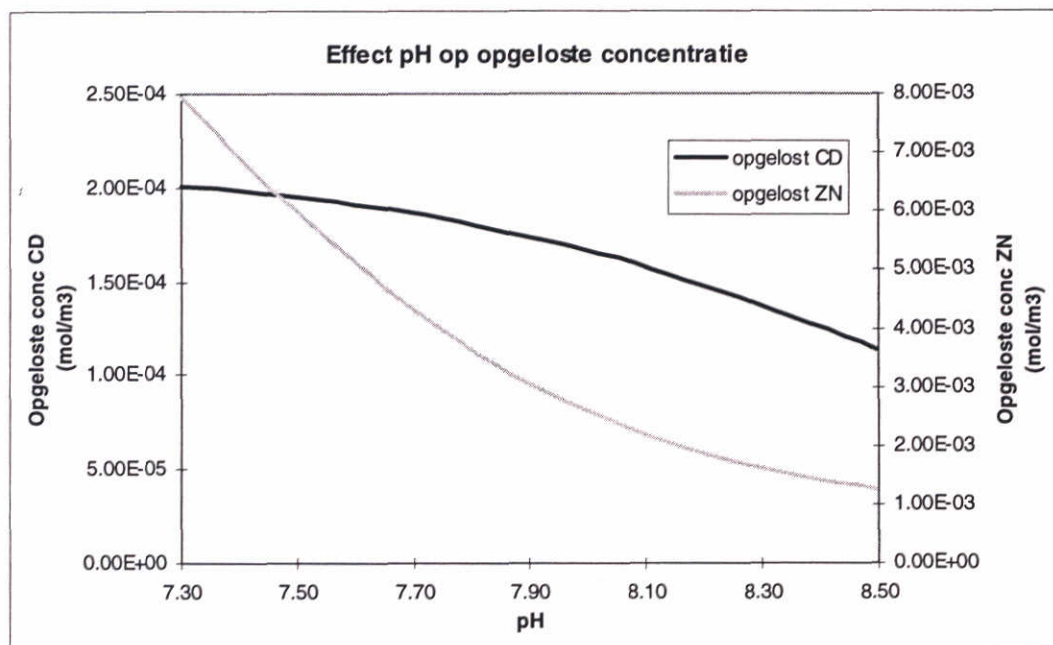
Figuur 5-11: Cadmiumspeciatie als functie van saliniteit



Figuur 5-12: Zinkspeciatie als functie van de saliniteit

Voor cadmium vindt er met een toenemende saliniteit een sterke verschuiving van de speciatie plaats richting cadmiumchloride complexen. De hoeveelheid niet gecomplexeed cadmium (Cd^{2+}) neemt met name gedurende een verhoging van het percentage zeewater van 0 naar 10% sterk af. Voor zink zijn de verschuiving veel geringer. De hoeveelheid niet gecomplexeed zink neemt zelfs enigszins toe door de hogere zink concentratie in oplossing (veroorzaakt door de toenemende competitie voor beschikbare CEC sorptieplaatsen) en de relatief lage complexatieconstante van zink voor complexatie met chloride.

In alle tot nu toe uitgevoerde berekeningen is steeds uitgegaan van een constante pH. Voor de metingen in de carousel is dit juist, de pH veranderde nauwelijks onder invloed van een toenemende saliniteit. Voor een natuurlijk systeem waar zeewater indringt zal de pH echter in de meeste gevallen stijgen, immers de pH van zeewater bedraagt ongeveer 8½. De gevolgen op de totale concentratie in oplossing cadmium en zink indien de pH in het systeem oploopt van 7.3 naar 8.5 staan weergegeven in Figuur 5-13.



Figuur 5-13: Concentratie in oplossing cadmium en zink als functie van pH

Het verhogen van de pH heeft tot gevolg dat er meer Ca^{2+} als calciumcarbonaat neerslaat. Hierdoor neemt de Ca^{2+} concentratie in oplossing af. Ca^{2+} zal dan ook gedeeltelijk desorberen van het CEC complex. De vrijgekomen sorptieplaatsen kunnen worden benut voor sorptie van cadmium en zink. Let op, de benodigde alkaliteit om de pH te laten stijgen wordt niet beschouwd, alleen het gevolg van een stijgende pH wordt in Figuur 5-13 weergegeven.

Voor wat betreft de mobiliteit van de zware metalen cadmium en zink kan het volgende geconcludeerd worden:

- Cadmium wordt in sterke mate gemobiliseerd door een verhoging van de saliniteit. De verhoogde oplosbaarheid wordt ten dele veroorzaakt door competitie voor de beschikbare CEC sorptieplaatsen en een ionsterkte in oplossing. Voor een zeer belangrijk deel wordt de concentratieverhoging van cadmium in oplossing echter veroorzaakt door complexatie met chloride.

De concentratieverhoging van cadmium in oplossing is relatief het hoogst bij lage saliniteiten. Vanaf een percentage zeewater van 50% neemt de cadmium concentratie in oplossing nauwelijks meer toe. Het verschil in de concentratie in oplossing cadmium voor zoetwater en zeewater bedraagt ongeveer een factor 40 indien de pH niet veranderd. Indien de pH in zeewater oploopt tot 8.5 bedraagt het verschil in de concentratie in oplossing nog maar een factor 23. (Let op, indien geen extra alkaliteit in het systeem wordt aangevoerd wordt de pH *niet* verhoogd door de verzouting van het systeem.)

- De mobilisatie van zink onder invloed van de saliniteit wordt niet beïnvloed door complexatie. De verhoogde zinkmobiliteit is het gevolg van een verhoogde competitie voor de beschikbare CEC sorptieplaatsen en als gevolg van ionsterkte effecten. De toename van de concentratie in oplossing verloopt min of meer lineair en bedraagt ongeveer een factor 9 (verschil concentratie in oplossing 100 % zoetwater en 100% zeewater) indien de pH niet veranderd. Het pH effect voor zink is zeer sterk. Indien de pH oploopt tot 8.5 is de toename in de opgeloste zink concentratie in zeewater nog geen factor 1.5 en is er dus nauwelijks sprake van een extra mobilisatie door een verhoging van de saliniteit.

6 Conclusies

6.1 Uitvoering chemisch experimenteel onderzoek door WL

Uit de controle experimenten in fase 1 en 2 blijkt dat de carousel redelijk geschikt is voor onderzoek aan zware metalen en fosfaat. Wel zijn er nog een aantal niet geëlimineerde contaminatiebronnen, met name voor lood en fosfaat. Ook koper is in licht verhoogde concentratie in de carousel aanwezig. Voor lood is de gebruikte verf aan de binnenkant van de carousel de meest waarschijnlijke oorzaak. Koper kan afkomstig zijn van het leidingwaternet in onvoldoende gezuiverd zijn in de demi-water opstelling. De fosfaatpiek kan niet verklaart worden en heeft waarschijnlijk te maken met contaminatie tijdens de monsteropwerking.

De in-situ metingen en de automatische monsternamen in de carousel verlopen zeer goed en zorgen voor goede, reproduceerbare, metingen en monsternamen. Doordat de pH en zuurstofconcentratie voortdurend bekend zijn, kan de carousel goed gemonitord worden en indien nodig bijgestuurd worden. Nog niet goed uitgewerkt is de monsteropwerking. Momenteel gebeurt dit niet in de carousel ruimte, waardoor een extra mogelijkheid tot contaminatie wordt geïntroduceerd. Ook de vacuümfiltratie geschiedt buiten de zuurkast, waardoor deze eveneens gevoelig is voor contaminatie.

Een ander probleem was de lange tijd voordat het RIZA de analyse had uitgevoerd (meer dan drie maanden). In de toekomst moet dit sneller, om tijdige bijsturing van de experimenten te verzekeren. Ook de fosfaat analyses zijn niet, zoals afgesproken, door het RIZA uitgevoerd. Dit heeft de scope van het onderzoek beperkt.

6.2 Gebruik WL modelinstrumentarium in samenhang met experimenteel onderzoek

De combinatie van experimenteel onderzoek en numerieke modellering was succesvol. Dit bleek onder meer uit het experiment ter vaststelling van de invloed van de saliniteit op de mobilisatie van zware metalen en fosfaat. Verhoging van de saliniteit leidde tot een afnemende bodemstabiliteit en een zeer sterk toenemend zwevend slib gehalte. De afnemende bodemstabiliteit kon verklaart worden door een verschuiving in de bezetting van het kleicomplex. Deze veranderde kleicomplex bezetting werd door het numerieke model (CHARON) voorspeld. De analyseresultaten waren minder eenduidig, maar zowel cadmium als zink werden bij een saliniteit van meer dan 25‰ zeewater in verhoogde concentratie in oplossing aangetoond, wat ten dele terug te voeren is op desorptie vanaf het kleicomplex. Het effect van veranderende kleibezetting op de bodemstabiliteit toont de interactie tussen fysica en chemie van het systeem aan. Hierbij is het numeriek chemisch model-instrumentarium een belangrijk hulpmiddel bij de kwantificering van de optredende processen.

Ook op het gebied van het voorspellen van opgeloste zware metaalgehalten kwamen metingen en modelresultaten redelijk overeen. Wel lieten de meetresultaten een grote spreiding zien en week met name de concentratie in oplossing in een 100% zeewater systeem af van de modelvoorspelling. Door de grote spreiding in de analyseresultaten moet de verklaring voor deze afwijking in eerste instantie in de metingen gezocht worden. Een betere monsteropwerking, een betere conservering en een snellere analyse moeten de betrouwbaarheid van de metingen verhogen.

Het vaststellen of langzame desorptie een rol speelt bij de bepaling van de opgeloste concentratie verliep slechts ten dele succesvol. Alleen cadmium gaf een enigszins oplopende concentratie in oplossing te zien met toenemende verblijftijd. Voor de overige zware metalen werd een dergelijke trend niet waargenomen. Een contacttijd van twee dagen lijkt dan ook in de meeste gevallen voldoende om het systeem in evenwicht te laten komen nadat een ingreep in de waterkolom heeft plaatsgevonden (bijvoorbeeld vervangen deel waterkolom door zouter water).

7 Aanbevelingen

Hoewel de uitvoering van experimenteel onderzoek nog de nodige complicaties met zich meebrengt omtrent monsternamen, monsteropwerking en analyse zijn de resultaten bemoedigend om in de toekomst vaker chemisch georiënteerd onderzoek op te zetten in combinatie met het bestuderen van fysische processen. Met name de mogelijkheid om experimentele resultaten te toetsen aan modelberekeningen verschaft veel inzicht.

Chemisch onderzoek lever waardevol inzicht in processen welke zich in de waterbodem afspelen en verdient dan ook een plaats in de nieuwe multidisciplinaire toolbox welke momenteel voor de faciliteiten is voorgesteld (FCB-Faciliteiten). Wegens de beperkte beschikbaarheid van analyse apparatuur zou de rol van WL op experimenteel gebied zich primair moeten richten op het beschikbaar stellen van onderzoeksfaciliteiten, het meten van eenvoudige chemische variabelen en een goede monsternamen en verwerking. Een snelle analyse van de monsters zou door een onderzoekspartner dienen te worden uitgevoerd.

Een goede monsteropwerking is momenteel nog problematisch. In het kader van een herziening van de experimentele faciliteiten bij WL zou voor wat betreft chemisch georiënteerd onderzoek een mobiele zuurkast en een strengere discipline op de werkvloer omtrent monsterbehandeling tot verbetering kunnen leiden.

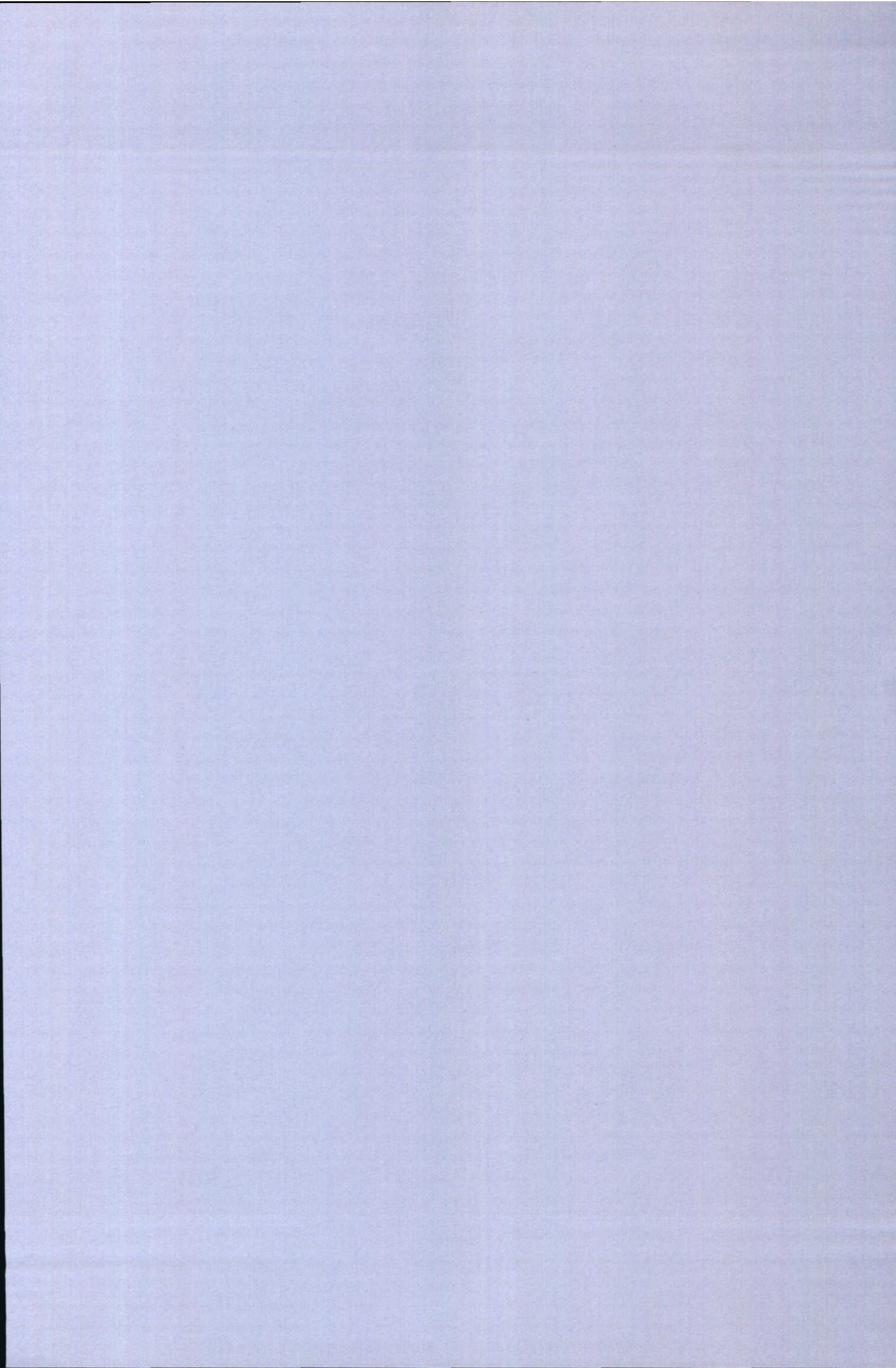
Op het gebied van integratie met numerieke modellen heeft WL de benodigde expertise en ervaring in huis. Het huidige beschikbare numeriek modelinstrumentarium voor chemisch modelleren voldoet goed. In de toekomst moet de aandacht zich dan ook met name richten op het toegankelijker maken van het chemisch modelinstrumentarium en verdere integratie van de chemie in fysisch/biologisch georiënteerde onderzoek. De ontwikkeling van een grafische interface voor de chemische numerieke modellen HADES en CHARON gekoppeld aan een beperkte set variabelen waar de gebruiker mee kan variëren verdient dan ook de voorkeur, zodat HADES/CHARON ook extern kan worden aangeboden.

De samenwerking met het RIZA op het gebied van monsteranalyse leidt momenteel tot onaanvaardbare verwerkingstijden voor de monsters (meer dan drie maanden). Er dient dan ook nader overleg met het RIZA plaats te vinden voor een snellere analyse van de monsters (liefst binnen een week zodat bijsturing nog mogelijk is).

Met de momenteel beschikbare analyse apparatuur bij WL kan door middel van het meten van een betrekkelijk eenvoudige set in-situ parameters in de carrousel (pH, zuurstof en nitraat) en aanvullende monsternamen een goed beeld verkregen worden van het systeem. Zware metalen kunnen op deze manier goed gemodelleerd worden. Voor het modelleren van fosfaat ligt dit anders. Redoxprofielen in de waterbodem en bodemfluxen spelen een grotere rol. Een goede fosfaatmodellering vraagt om aanvullende in-situ analusecapaciteit. In eerste instantie dient dan gedacht te worden aan micro-probes voor het meten van de zuurstof, nitraat en ammoniumconcentratie in de waterbodem op mm schaal. Deze apparatuur is bij verscheidene Universiteiten en onderzoeksinstellingen aanwezig en vraagt bovendien enige ervaring in het gebruik. Samenwerking in de vorm van een student met een afstudeeronderzoek of een AIO ligt dan ook het meest voor de hand.

8 Literatuur

- Elrashidi, M.A. and O'Conner, G.A., 1982
Influence of solution composition on sorption of zinc by soils
Soil. Sci. Soc. Am. J., vol 46, pp. 1153-1158
- Kooij, van der, et. al., 1991
Mediaan van gemiddelde zoete wateren Nederland 1983-1986
Water Research, vol 25, pp. 697-705
- Rooij, de N.M.
CHARON manual
augustus 1991
- Rooij, de N.M.
HADES; ontwikkeling en verkennende berekeningen
T584
mei 1991
- Sonneveldt, H.L.A.
Lozingen in Havens, versie 2.1
januari 1996
- Tirsch, F.S., Baker, J.H. and Digiano, F.A., 1979
Copper and cadmium reactions with soils in land applications
Journal. Res. U.S. Geol. Survey 2, pp.233-248



Bijlage 1: Foto's proefopstelling

Bijlage 2: Opzet en uitvoering experimenten

Bijlage 3: Analyse resultaten geschiktheidsonderzoek

Bijlage 4: Analyseresultaten mobiliteitsonderzoek

Bijlage 5: Modelopzet CHARON voor cadmium en zink

Bijlage 1: Foto's proefopstelling

Foto 1: Overzichtsfoto aangepaste carroussel

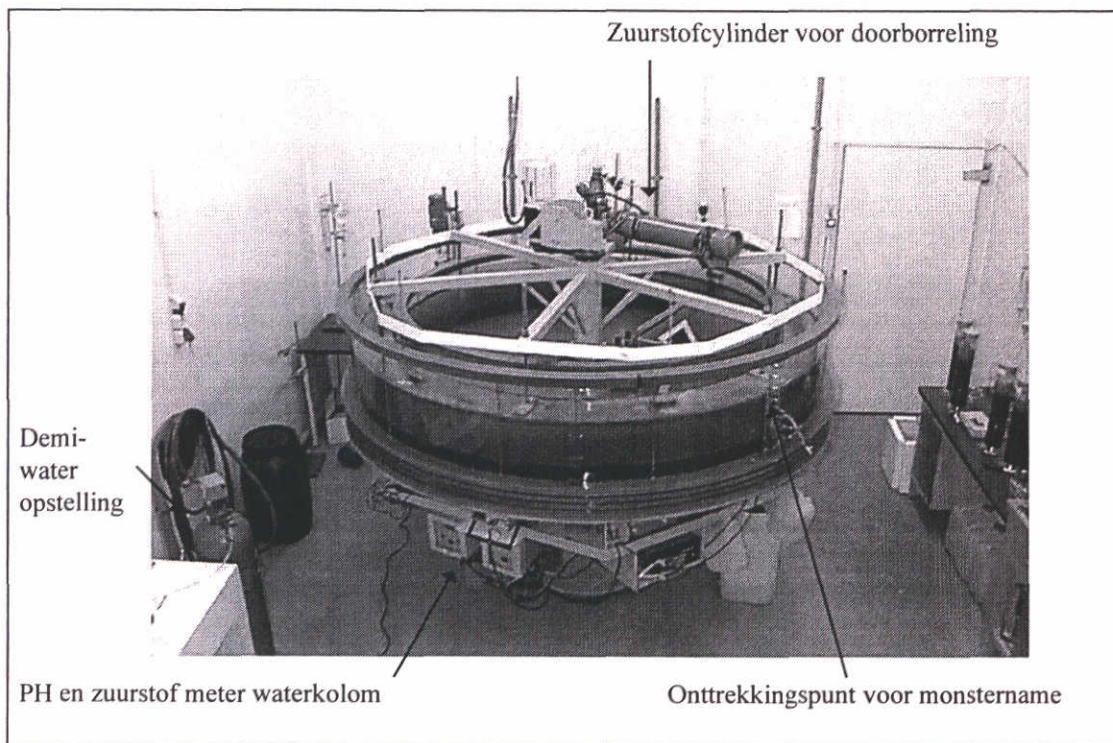


Foto 2: Slangepomp voor rondpompen water uit carroussel voor analyse pH en zuurstof

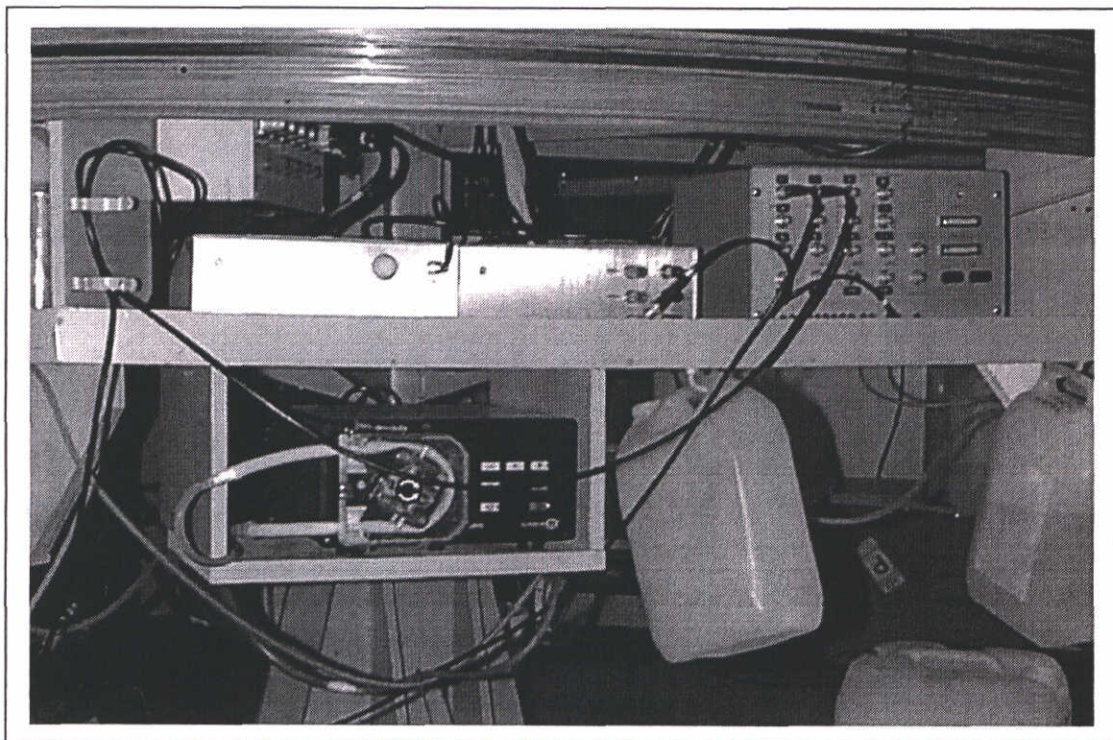


Foto 3: Automatische monstername opstelling

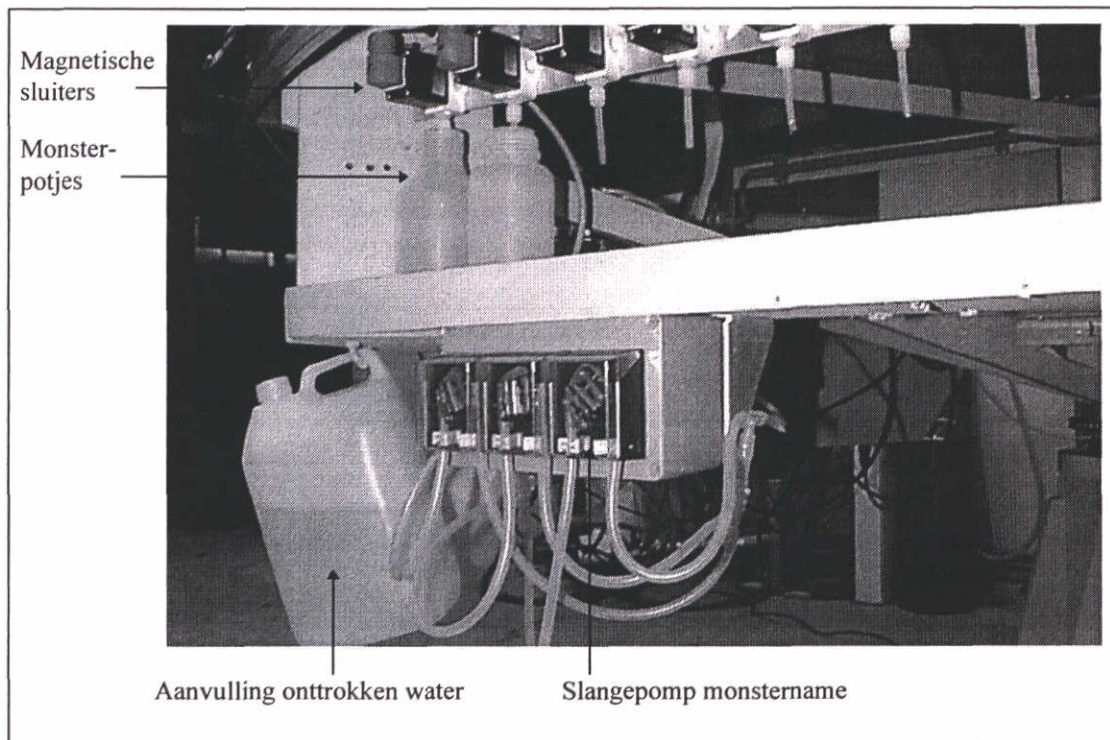


Foto 4: Detail monsternamepunt

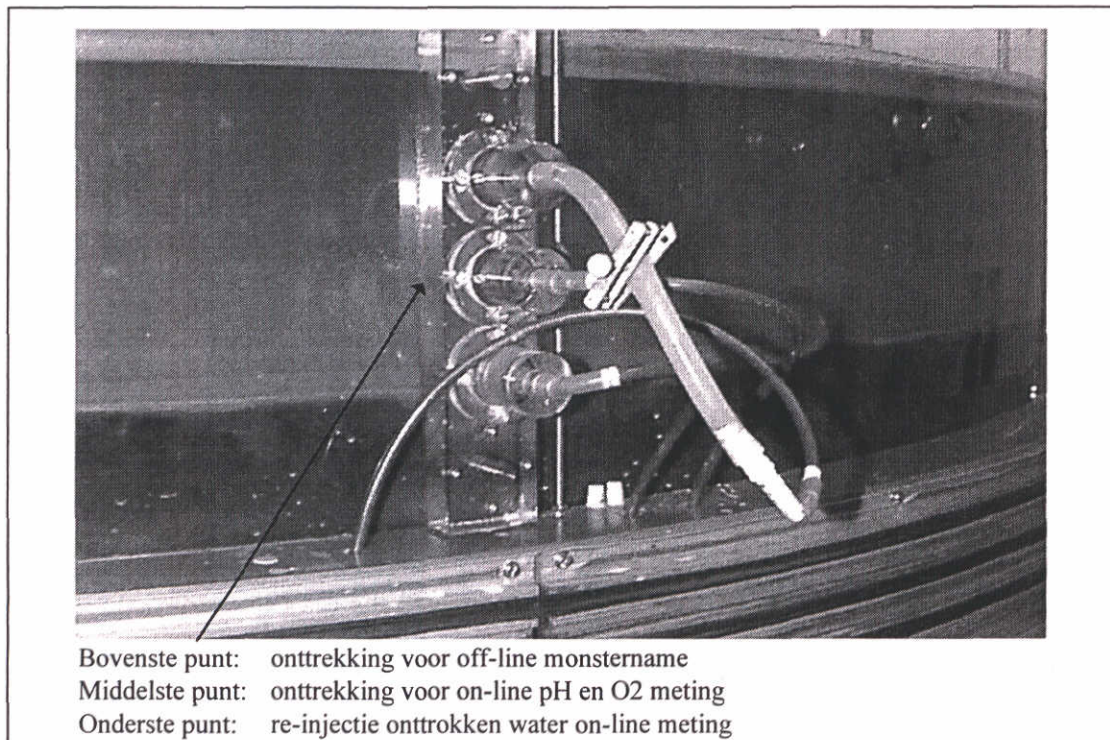


Foto 5: Detail doorborrelinstallatie

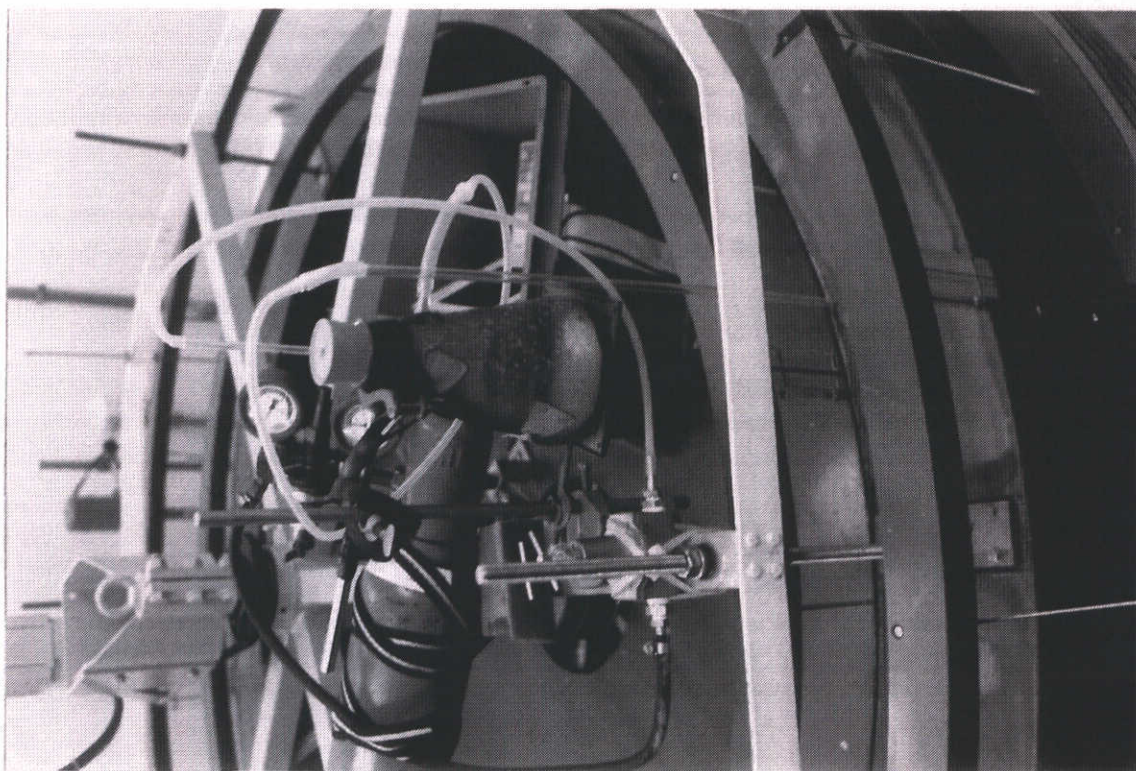


Foto 6: Detail pH en zuurstofmeter

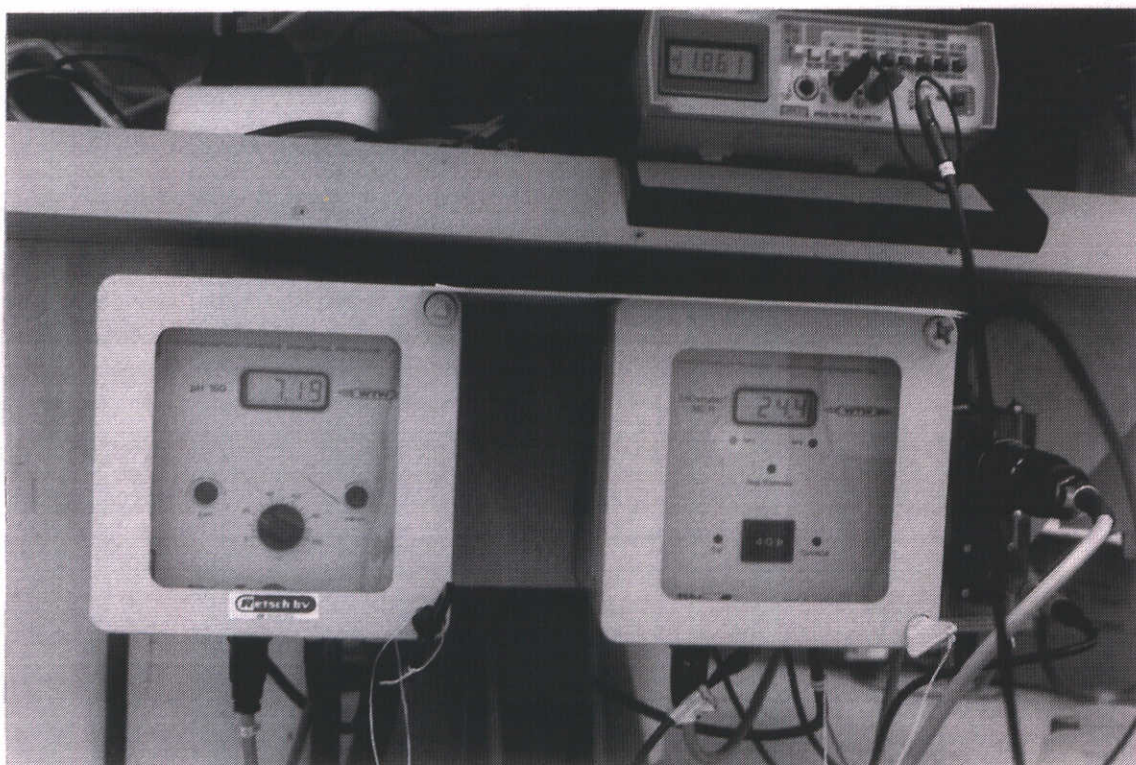
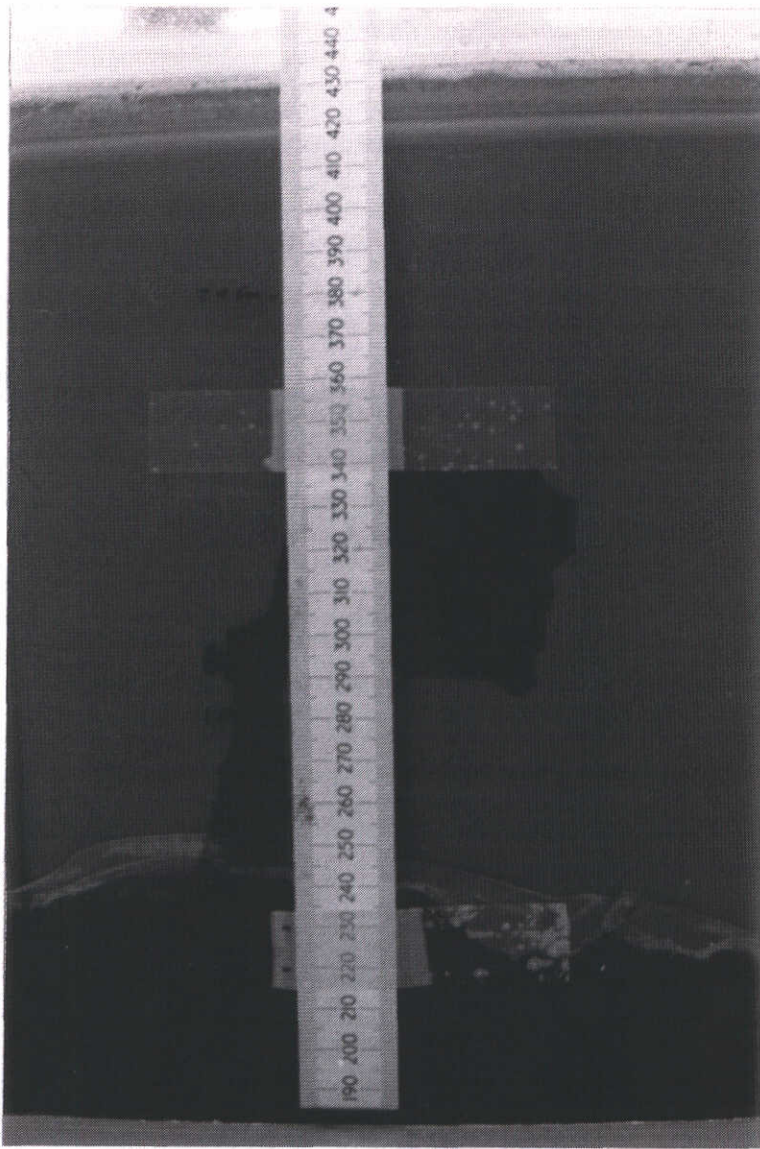


Foto 7: Detail aangebrachte bodem



Bijlage 2: Opzet en uitvoering experimenten

1 Aanpassingen carrousel

De carrousel en de omgeving van de carrousel is op een aantal punten aangepast. Dit om de carrousel geschikt te maken voor chemisch onderzoek. Deze aanpassingen zijn gepleegd na de renovatie van de carrousel in 1995. De aanpassingen zijn onder te verdelen in een aantal categorieën:

Omgeving carrousel:

Tijdens de eerste fase van het onderzoek is er een loodcontaminatie geconstateerd. Als één van de meest waarschijnlijke externe oorzaken werden toen de ventilatorbladen van de airconditioning boven de carrousel geïdentificeerd. In deze fase van het onderzoek zijn de stalen bladen dan ook verwijderd en vervangen door kunststof exemplaren en is de stalen kooi rond de ventilatoren weggelaten.

Verder is in de carrouselruimte een demi-water voorziening aangebracht. Het gaat om een mobiele opstelling welke door middel van een ionwisselingsfilter het water ontdoet van de in het leidingwater aanwezige zware metalen. De kwaliteit is echter minder dan van milli-Q water.

Montage zuurstoffles

Op de draaiende bovenkant is een zuurstofcilinder (10 liter, 200 bar) gemonteerd. In de deksel van de carrousel is een gat geboord waardoor door middel van een buisje met aan het uiteinde een aquarium puiinsteentje de zuurstof wordt toegevoerd. Wegens de lage toevoersnelheid van zuurstof naar de waterkolom (1bel per seconde) is een extra reduceerventiel geplaatst om de gasstroom beter te kunnen regelen.

Auto-sampler

Alle koperen en messing onderdelen van het bemonsteringsgedeelte zijn vervangen door kunststof. De aanwezige sluiters zijn vervangen door magneetsluiters. Het verpompen van het water in de auto-sampler geschied door middel van een slangepomp, zodat ook op dit punt geen contact is met stalen delen. Het gehele bemonsteringstraject is in kunststof uitgevoerd.

In-situ metingen

In de carrousel zijn een tweetal probes aangebracht (pH en redox). Hiervoor zijn twee gaten in de bodem van de carrousel geboord. In de waterkolom wordt permanent zuurstof en de pH gemeten. Hiertoe is er een nieuwe zuurstofmeter aangeschaft. De metingen geschieden niet direct in de waterkolom, maar door middel van het onttrekken van water halverwege de waterkolom, waarna dit water langs de pH en zuurstof probes wordt geleid. Vervolgens wordt het onttrokken water weer in de waterkolom geïnjecteerd. Het verpompen gebeurt in een gesloten circuit door middel van een slangepomp.

Dataverwerking

De gemeten data van de probes wordt opgeslagen op een in de carrousel aangebrachte laptop computer. Hoewel de signaaloverdracht vanaf deze laptop naar de meetcomputer buiten de carrousel meerdere malen is nagekeken en gecheckt, bleef de dataoverdracht gedurende het gehele experiment zeer instabiel. Dit resulteerde in het afzien van automatische data-registratie gedurende de experimenten (uitgezonderd de zuurstofopname proef, deze proef is echter wel meerdere malen herstart). Voor toekomstige experimenten moet de dataoverdracht verbeterd worden.

2 Behandeling monsters

Watermonsters

Na de bemonstering worden de monsters geconserveerd en opgeslagen. Afhankelijk van de te meten elementen worden verschillende monsterpotjes gebruikt. Voor de zware metaal analyse worden 250 ml monsterpotjes van poly-propyleen gebruikt. Voor ortho-fosfaat, de nutriënten en alkaliteit worden 250 ml monsterpotjes van polytheen gebruikt.

Voor de monsters welke genomen worden terwijl er een waterbodem aanwezig is geldt dat een deel moet worden gefiltreerd. Filtratie geschied voor alle monsters over een 0,45 µm membraamfilter. Het filtraat wordt opgevangen in een glazen erlenmeyer van 1 liter. Wegens het snel verstopping van de filter heeft het filtreren van sommige monsters meer dan één dag geduurd. Gedurende deze dag zijn de monsters niet gekoeld en heeft er nog geen behandeling van de monsters plaatsgevonden. Ook is staat de erlenmeyer bloot aan de omgeving. Dit is een punt van zorg voor toekomstig onderzoek.

De zware metaalmonsters worden na filtratie geconserveerd door middel van aanzuren met 65% salpeterzuur (5 ml tot pH <1). Ook DOC en TOC worden in de zware metaal monsterpotjes geanalyseerd.

De fosfaat/nutriënt monsters worden geconserveerd door middel van het toevoegen van enkele druppels (ongeveer 10) chloroform).

Na conservering worden alle monsters gekoeld opgeslagen. De periode dat de monsters worden opgeslagen voor analyse bedraagt ongeveer drie maanden.

Zwevend slib

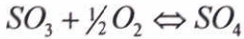
Een aantal filters worden voor filtratie ingewogen. Na filtratie worden de filters 24 uur gedroogd bij 105 °C en opnieuw gewogen. Op deze manier kan de zwevend slib concentratie vastgesteld worden.

3 Experimenten ter controle geschiktheid carrousel

3.1 Zuurstofgebruik waterbodem

Voor het vaststellen van de snelheid waarmee zuurstof kan worden opgenomen wordt de carrousel tot aan de bovenplaat gevuld met leidingwater (311 liter). De bovenplaat maakt contact met het water en er is dus geen gasvolume in de carrousel.

Er wordt een afgewogen hoeveelheid reductor (Na_2SO_3) toegevoegd:



Zuurstofconcentratie carrousel:	8,9 mg/l
totaal	= 2,8 gram
	= 0,086 mol
Nodig Na_2SO_3	= 0,173 mol
	= 21,8 gram

Er wordt een lichte overmaat (22 gram) Na_2SO_3 toegevoegd

Vanaf het tijdstip van het toevoegen van de reductor wordt de zuurstofconcentratie elke 15 minuten automatisch gemeten en geregistreerd op de meetcomputer. Het door de computer vastgelegd signaal is in mV en is dus afhankelijk van het ijkbereik van de zuurstofmeter. Voor deze proef is gebruik gemaakt van de volgende ijkinstelling van de zuurstofmeter:

$$10 \text{ mg/l} = 10 \text{ mV}$$

De draaisnelheid van de bovenplaat en onderplaat kan een (geringe) invloed op de uitwisseling tussen de atmosfeer en het carrouselwater hebben. De draaisnelheden bedroegen:

Bovenplaat:	2,0 omw/min	of	0,26 m/sec
Onderplaat:	- 2,0 omw/min	of	- 0.26 m/sec

Voor de metingen van de zuurstofopname in de waterkolom bij doorborreling met zuurstof is gebruik gemaakt van de volgende doorborrelingsnelheid:

$$1 \text{ bel (4 ml) per seconde} \quad \text{of} \quad 14\frac{1}{2} \text{ liter per uur}$$

3.2 Geschiktheidsonderzoek carrousel

De opzet van de controlemetingen voor cadmium, zink, koper en fosfaat is in grote lijnen gelijk aan de gevolgde methodiek voor de verkennende experimenten in fase 1. Nadat de carrousel is schoongemaakt (procedure zoals beschreven bij de verkennende experimenten), wordt de carrousel met demi-water gevuld (proef 1). Hierbij wordt de kwaliteit van het gebruikte demi-water goed gecontroleerd (zowel aan begin als einde van vullen carrousel). De concentratie van de zware metalen in de carrousel wordt regelmatig gecontroleerd door op verschillende tijdstippen monsters te nemen. Hierbij wordt tevens de invloed van de autosampler op de waterkwaliteit gecontroleerd.

Voor proef 2 werd een zware metaal- en fosfaatstandaard toegevoegd. De pH in de carrousel werd continu gemeten en na $\frac{1}{2}$ uur (voor goede homogene menging), 1 en 4 dagen werd een monster genomen. Dit ter controle van langzame sorptie door de carrousel. Er wordt een

dusdanige hoeveelheid standaard toegevoegd dat de volgende concentraties in de waterkolom bereikt wordt:

Tabel 3.1: Concentraties in waterkolom na toevoegen standaard

Element	Concentratie in oplossing na toevoegen standaard	Detectielimiet
cadmium	2,0 µg/l	0,01 µg/l
koper	2,0 µg/l	0,1 µg/l
lood	2,0 µg/l	0,1 µg/l
zink	20 µg/l	1 µg/l
P	0,3 mg/l	0,01 mg/l

De gebruikte standaarden voor de zware metalen betreffen MERCK ICP standaarden. Voor cadmium en koper wordt gebruik gemaakt van een meerelementen standaard, voor zink wordt een aparte standaard toegevoegd. Ook voor fosfaat is een aparte standaard toegevoegd. De standaarden zijn nagespoeld met 65% salpeterzuur. In totaal is er ongeveer 10 ml salpeterzuur toegevoegd. De volgende hoeveelheden standaarden zijn toegevoegd (uitgaande van een carouselvolume van 311 liter):

- ICP meerelementen standaard (cd, cu en pb)
 - concentratie cd, cu en pb standaard: 1,10 gram/liter
 - dichtheid: 1,1 kg/l
 - concentratie in carousel: 0,2 µg/l
 - totaal carousel: 62,2 µg
 - nodig (standaard): 0,057 ml
 - Tussenstandaard: verdunning 20 ml standaard in 100 ml maatkolf
concentratie = 220 mg/l
 - nodig van tussenstandaard: 2,83 ml (geïnjecteerd met Finn-pipet)
- Zink standaard
 - concentratie Zn standaard: 1,000 gram/liter
 - dichtheid: 1,0 kg/l
 - concentratie in carousel: 20 µg/l
 - totaal carousel: 6,22 mg
 - nodig (standaard): 6,22 ml (geïnjecteerd met Finn-pipet)
- Fosfaat standaard
 - concentratie P standaard: 85,9% H₃PO₄
 - dichtheid: 1,71 kg/l
 - conc H₃PO₄ in standaard: 1,47 kg H₃PO₄/l
 - concentratie in carousel: 0,3 mg P/l = 0,9 mg H₃PO₄/l
 - totaal carousel: 93,3 mg P = 279,9 mg H₃PO₄
 - nodig (standaard): 0,19 ml
 - Tussenstandaard: verdunning 20 ml standaard in 1 liter maatkolf
concentratie = 29,4 gram/l
 - nodig tussenstandaard: 9,52 ml (geïnjecteerd met Finn-pipet)

Voor de bemonstering van de waterkolom werd in principe gebruikt gemaakt van handmatige bemonstering. De automatische bemonstering voor de carrousel is echter zodanig aangepast dat deze geschikt dient te zijn voor het bemonsteren van watermonsters met zware metalen. De geschiktheid van de autosampler wordt dan ook getest.

Een overzicht van het monsternameschema voor de extra controlemetingen in de carrousel staat in tabel 3.2.

Tabel 3.2: Monsternameschema controle experimenten

Proef	Cadmium	Koper	Zink	Ortho- fosfaat
Proef 1: Achtergrond voor toevoegen demi-water begin vullen carrousel kunstmatig Rijnwater demi-water einde vullen carrousel concentratie in carrousel na 1 dag meting na automatisch bijvullen concentratie in carrousel na 4 dagen	handmatig handmatig handmatig handmatig <i>en</i> automatisch handmatig <i>en</i> automatisch handmatig <i>en</i> automatisch	handmatig handmatig handmatig handmatig <i>en</i> automatisch handmatig <i>en</i> automatisch handmatig <i>en</i> automatisch	handmatig handmatig handmatig handmatig <i>en</i> automatisch handmatig <i>en</i> automatisch handmatig <i>en</i> automatisch	handmatig handmatig handmatig handmatig <i>en</i> automatisch handmatig <i>en</i> automatisch handmatig <i>en</i> automatisch
Proef 2: Toevoegen standaard concentratie na ±1/2 uur toevoegen standaard concentratie na 3 dagen toevoegen standaard concentratie na 7 dagen toevoegen standaard	handmatig handmatig handmatig <i>en</i> automatisch	handmatig handmatig handmatig <i>en</i> automatisch	handmatig handmatig handmatig <i>en</i> automatisch	handmatig handmatig handmatig <i>en</i> automatisch
Totaal monsters duplo's	13	13	13	13
Totaal monsters	26	26	26	26

4 Chemische modelvariatie

4.1 Aanbrengen waterbodem

Als eerste stap wordt de waterbodem bodem aangebracht. Hiertoe wordt het bemonsterde Haringvlietslib eerst gehomogeniseerd en vervolgens met een schep in de carrousel aangebracht. Alleen gedurende het vullen van de carrousel staat het slib rechtstreeks in contact met de atmosfeer. Het vullen van de carrousel duurt ongeveer 1 uur. Het aangebrachte slib ziet er homogeen uit en bevat geen stenen of andere grote onregelmatigheden.

Na het vullen van de carrousel met demi-water wordt kortstondig met hoge snelheid gedraaid om de bovenlaag van het slib in suspensie te krijgen. Vervolgens wordt de draaisnelheid van de carrousel verlaagd tot 2 omw/min voor de bovenplaat en -2 omw/min voor de onderplaat. Omdat de motor van de onderplaat het begaf is verder gegaan met een stilstaande onderplaat en een draaisnelheid van 4 omw/min voor de bovenplaat.

4.2 Chemische modelvariatie

Zuurstofgebruik waterbodem

Voor het vaststellen van het zuurstofgebruik van de waterbodem wordt de waterkolom eerst gedurende enkele uren doorborreld met zuurstof om in evenwicht te komen. Vervolgens wordt de doorborreling stopgezet en de afname van de zuurstofconcentratie gemeten.

De zuurstofmeter is geijkt op een bereik van 0 tot 15 mg/l. Een signaal van 10 mV komt dus overeen met 15 mg/l opgelost zuurstof.

Verzouten waterkolom

Nadat het zuurstofgebruik is vastgesteld wordt door middel van doorborrelen de zuurstofconcentratie in de waterkolom weer op ongeveer 9 mg/l gebracht. Na een initialisatietijd van één dag wordt de concentratie in de zoete waterkolom gemeten. Aan de zijkant van de carrousel wordt vervolgens carrouselwater afgetapt en vervangen door zout zeewater. Om de saliniteit te berekenen kan de volgende formule worden toegepast:

$$zeewater_{oud}(\%) - zeewater_{oud}(\%) * \frac{toegevoegd(l)}{carrousel(l)} + \frac{toegevoegd(l)}{carrousel(l)} = zeewater_{nieuw}(\%)$$

Het carrouselvolume bedraagt na correctie voor de aanwezigheid van de slibbodem ongeveer 275 liter. Voor het verkrijgen van de gewenste saliniteiten moeten de volgende hoeveelheden carrouselwater vervangen worden.

- 10 % zeewater: 27,5 liter
- 25 % zeewater: 45,8 liter
- 50 % zeewater: 91,7 liter
- 100 % zeewater: 275 liter

Na het vervangen van het water in de carrousel wordt minimaal één dag gewacht om het systeem in nieuw evenwicht te laten komen. Vanaf het moment dat het nieuwe zeewater aan de carrousel is toegevoegd wordt het monitor programma gestart. Dit houdt in dat op een aantal tijdstippen de zuurstof- en NO_3^- concentratie en de pH in de waterkolom gemeten

worden. Voor de waterbodem geldt dat de pH en redoxpotentiaal gemeten worden en dat visuele veranderingen in de waterbodem (verkleuring) genoteerd worden.

4.3 Fysische modelvariatie

Voor de fysische modelvariatie wordt een getijdencyclus opgelegd. De maximale draaisnelheid en de tijdsduur van de getijdencyclus zijn van belang. De tijdsduur van de getijdencyclus bedraagt 12 uur. De maximale draaisnelheid gedurende de cyclus bedraagt 10 omw/min, oftewel 1,3 m/sec. De minimale draaisnelheid bedraagt 0 omw/min.

Er wordt net na ($\frac{1}{2}$ uur) het bereiken van de minimale draaisnelheid en op het moment dat de hoogste draaisnelheid bereikt wordt bemonsterd. De reden om iets na de minimale draaisnelheid te monstern is om zoveel mogelijk zwevend slib te laten sedimenteren.

Voorafgaand aan monsternamen wordt eerst gedurende twee dagen met de getijdencyclus gedraaid om in evenwicht te komen. Het water van de carousel wordt niet verversd ten opzichte van de vorige proef en heeft nog steeds een samenstelling van 100% zeewater.

4.4 Evaluatie evenwichtssnelheid bodem/water uitwisseling

De gehele waterkolom wordt verwijderd en vervangen door vers zeewater. Na vervanging van het water wordt de bovenplaat van de carousel weer in beweging gezet (4 omw/min) en wordt op een aantal tijdstippen de concentratie in de carousel gemeten:

- Monsternamen na $\frac{1}{2}$ dag
- Monsternamen na 1 dag
- Monsternamen na 2 dagen
- Monsternamen na 4 dagen

Niet alleen de waterkolom wordt bemonsterd, ook het redox- en pH verloop in de bodem wordt gemeten. Ook worden er in-situ metingen uitgevoerd voor de pH, O_2 en NO_3^- concentratie in de waterkolom.

Bijlage 3: Analyseresultaten geschiktheidsonderzoek

Analyseresultaten geschiktheidsonderzoek

Voor toevoegen standaarden:

	Opmerkingen	contact- tijd (totaal) dagen	vanaf injectie standaard dagen	PH: O2	cd ug/l:	cu ug/l:	fe mg/l:	mn ug/l:	pb ug/l:	zn: ortho-P ug/l:
demi.1	demi-water kwaliteit begin vullen carrousel	n.v.t.	8,7; 5,9		-	-	-	-	-	<5
demi.2 (duplo)	„	n.v.t.			<0,01	0,5	14	<1	<0,1	10; 6,1
demi.3	demi-water kwaliteit einde vullen carrousel	n.v.t.	7,3; 7,2		0,02	2,5	12	<1	0,6	10; <5
demi.4 (duplo)	„	n.v.t.			0,03	0,1	14	<1	<0,1	<10; <5
rijn.1	kunstmatig Rijnwater	n.v.t.			0,06	1,6	24	1	0,6	<10; 45,8
rijn.2 (duplo)	„	n.v.t.			0,02	1,6	30	2	1,2	42; 46,8
car_h.1	handmatig bemonsteren na 1 dag	1	9,7; 7,1		0,02	4,7	24	<1	4,7	<10; <5
car_h.2 (duplo)	„	1			0,01	3,6	18	<1	5,2	<10; <5
car_a.1	automatisch bemonsteren na 1 dag	1	9,6; 7,1		0,03	15,7	28	1	5,0	14; 7,3
car_a.2 (duplo)	„	1			0,05	3,5	24	<1	4,1	<10; <5
car_h.3	handm. bemonst. 15 min na auto-sampler	1	9,8; 7,1		0,04	2,5	20	<1	4,4	<10; <5
car_h.4 (duplo)	„	1			0,01	2,6	36	<1	4,4	<10; <5
car_a.3	autom. bemonst. 15 min na auto-sampler	1	9,7; 7,1		0,03	2,5	20	<1	4,2	<10; 6,1
car_a.4 (duplo)	„	1			0,01	2,3	20	1	3,8	<10; <5
car_h.5	handmatige bemonstering na 4 dagen	4	9,0; 7,8		0,05	2,9	<10	<1	43,3	<10; <5
car_h.6 (duplo)	„	4			0,04	3,4	12	<1	50,6	10; <5
car_a.5	automatische bemonstering na 4 dagen	4	9,0; 7,8		0,10	2,5	10	<1	39,1	10; <5
car_a.6 (duplo)	„	4			0,04	5,5	10	<1	36,0	28; 9,2

Bijlage 4: Analyseresultaten mobiliteitsonderzoek

MONSTER	datum	tijd	Opmerkingen	O2 mg/l	pH	zw slib mg/l	NO3(on) mg/l	cd ug/l	cu ug/l	pb ug/l	zn ug/l	ortho-P ug/l	NO3+N mg/l	NH4 mg/l	SO4 mg/l	
Oplossing achtergrond			Opmerkingen													
			gemiddelde achtergrond concentratie carrousel					0.04	4.3	17.1	10	5.0				
metal.2.a nutr.2.a	11-22-96	15:45	initialisatie, zoet, waterkolom lage zuurstof conc, gefiltreerd	2.8	7.3	189	0.3	0.25	37.3	3.1	67					
metal.2.b nutr.2.b	11-22-96	15:45	initialisatie, zoet, waterkolom lage zuurstof conc, gefiltreerd					0.15	16.0	0.9	27					
metal.1.a nutr.1.a	11-22-96	16:00	initialisatie, zoet, waterkolom lage zuurstof conc, ongefiltreerd					1.27	20.4	43.8	676					
metal.1.b nutr.1.b	11-22-97	16:00	initialisatie, zoet, waterkolom lage zuurstof conc, ongefiltreerd					1.13	18.6	43.6	362					
metal.3.a nutr.3.a	11-25-96	9:45	initialisatie, zoet, waterkolom hoge zuurstof conc, gefiltreerd	10.1	7.3	146	1.0	0.29	22.2	1.0	37					
metal.3.b nutr.3.b	11-25-96	9:45	initialisatie, zoet, waterkolom hoge zuurstof conc, gefiltreerd			70		0.27	22.7	0.7	37					
metal.4.a nutr.4.a	11-25-96	9:45	initialisatie, zoet, waterkolom hoge zuurstof conc, ongefiltreerd					0.85	16.7	31.0	109					
metal.4.b nutr.4.b	11-25-96	9:45	initialisatie, zoet, waterkolom hoge zuurstof conc, ongefiltreerd					1.22	24.8	47.0	152					
metal.5.a nutr.5.a	11-28-96	10:45	sal 10% zeewater, gefiltreerd	7.5	7.2	293	5.0	0.34	10.7	0.8	132					
metal.5.b nutr.5.b	11-28-96	10:45	sal 10% zeewater, gefiltreerd					0.34	10.2	1.1	120					
metal.6.a nutr.6.a	11-29-96	9:20	sal 25% zeewater, gefiltreerd	7.5	7.5	1816	5.0	0.75	5.4	<0.1	77					
metal.6.b nutr.6.b	11-29-96	9:20	sal 25% zeewater, gefiltreerd					0.79	6.3	0.2	77					
metal.7.a nutr.7.a	12-3-96	13:30	sal 50% zeewater, gefiltreerd	6.2	7.0	6886	0.3	n.t.b.	8.8	0.6	359					
metal.7.b nutr.7.b	12-3-96	13:30	sal 50% zeewater, gefiltreerd					n.t.b.	10.8	1.4	354					
metal.8.a nutr.8.a	12-3-96	13:30	sal 50% zeewater, ongefiltreerd					98.50	1070.0	2340.0	9510					
metal.8.b nutr.8.b	12-3-96	13:30	sal 50% zeewater, ongefiltreerd					103.00	1100.0	2440.0	9210					
metal.9.a nutr.9.a	12-6-96	11:50	getij, minimale draaisnelheid, sal 50%, gefiltreerd	5.1	7.0	221	0.1	n.t.b.	11.4	1.8	333					
metal.9.b nutr.9.b	12-6-96	11:50	getij, minimale draaisnelheid, sal 50%, gefiltreerd					n.t.b.	11.1	1.3	342					
metal.10.a nutr.10.a	12-6-96	11:50	getij, minimale draaisnelheid, sal 50%, ongefiltreerd					n.t.b.	19.2	17.6	473					
metal.10.b nutr.10.b	12-6-96	11:50	getij, minimale draaisnelheid, sal 50%, ongefiltreerd					n.t.b.	12.3	9.6	378					
metal.11.a nutr.11.a	12-6-96	17:30	getij, maximale draaisnelheid, sal 50%, gefiltreerd	6.3	7.0	10401	0.1	18.20	6.5	0.9	297					
metal.11.b nutr.11.b	12-6-96	17:30	getij, maximale draaisnelheid, sal 50%, gefiltreerd					18.80	6.8	1.2	315					
metal.12.a nutr.12.a	12-6-96	17:30	getij, maximale draaisnelheid, sal 50%, ongefiltreerd					75.00	1260.0	306.0	11800					
metal.12.b nutr.12.b	12-6-96	17:30	getij, maximale draaisnelheid, sal 50%, ongefiltreerd					72.30	1280.0	294.0	12000					
metal.13.a nutr.13.a	9-12-96	16:30	kinetiek, 1/2 dag, sal 100 %, gefiltreerd	8.2	7.4	6448	0.1	10.40	8.2	<0.1	200					
metal.13.b nutr.13.b	9-12-96	16:30	kinetiek, 1/2 dag, sal 100%, gefiltreerd					10.60	9.0	0.7	217					
metal.14.a nutr.14.a	12-12-96	12:45	kinetiek, 1 dag, sal 100%, gefiltreerd	7.9	7.3	6567	1.0	11.20	6.0	<0.1	217					
metal.14.b nutr.14.b	12-10-96	12:45	kinetiek, 1 dag, sal 100%, gefiltreerd					11.40	6.0	<0.1	213					
metal.15.a nutr.15.a	12-11-96	13:00	kinetiek, 2 dagen, sal 100%, gefiltreerd	21.6	7.2	7102	5.0	16.00	8.6	1.8	287		2.63	1.88	2192	
metal.15.b nutr.15.b	12-11-96	13:00	kinetiek, 2 dagen, sal 100%, gefiltreerd					14.50	8.1	0.6	277					
metal.16.a nutr.16.a	12-16-96	8:45	kinetiek, 4 dagen, sal 100%, gefiltreerd	8.6	7.4	7053	7.0	19.00	11.3	0.9	222					
metal.16.b nutr.16.b	12-16-96	8:45	kinetiek, 4 dagen, sal 100%, gefiltreerd					18.80	10.9	0.6	233					
zout.1.a			kunstmatig zeewater					<0.01	8.0	1.4	<10					
zout.1.b			kunstmatig zeewater					<0.01	7.5	1.6	<10					

Afgeleide zwevend stofconcentratie

MONSTER	datum	tijd	Opmerkingen	zw slijb mg/l	Oplossing cd ug/l	cu ug/l	pb ug/l	zn ug/l	Zwevend stof cd mg/kg	cu mg/kg
Oplossing										
nutr.2.a	11-22-96		15:45 initialisatie, zoet, waterkolom lage zuurstof conc, gefiltreerd	189	0.25	37.3	3.1	67		
nutr.2.b	11-22-96		15:45 initialisatie, zoet, waterkolom lage zuurstof conc, gefiltreerd		0.15	16	0.9	27		
metal.1.a	11-22-96		16:00 initialisatie, zoet, waterkolom lage zuurstof conc, ongefiltreerd		1.27	20.4	43.8	676	5.4	-89.4
metal.1.b	11-22-97		16:00 initialisatie, zoet, waterkolom lage zuurstof conc, ongefiltreerd		1.13	18.6	43.6	362	5.2	13.8
metal.3.a	11-25-96		9:45 initialisatie, zoet, waterkolom hoge zuurstof conc, gefiltreerd	146	0.29	22.2	1	37		
metal.3.b	11-25-96		9:45 initialisatie, zoet, waterkolom hoge zuurstof conc, gefiltreerd		0.27	22.7	0.7	37		
nutr.4.a	11-25-96		9:45 initialisatie, zoet, waterkolom hoge zuurstof conc, ongefiltreerd		0.85	16.7	31	109	3.8	-37.7
nutr.4.b	11-25-96		9:45 initialisatie, zoet, waterkolom hoge zuurstof conc, ongefiltreerd		1.22	24.8	47	152	6.5	14.4
metal.5.a	11-28-96		10:45 sal 10% zeeewater, gefiltreerd	293	0.34	10.7	0.8	132		
metal.5.b	11-28-96		10:45 sal 10% zeeewater, gefiltreerd		0.34	10.2	1.1	120		
metal.6.a	11-29-96		9:20 sal 25% zeeewater, gefiltreerd	1816	0.75	5.4	<0.1	77		
metal.6.b	11-29-96		9:20 sal 25% zeeewater, gefiltreerd		0.79	6.3	0.2	77		
metal.7.a	12-3-96		13:30 sal 50% zeeewater, gefiltreerd	6886	n.t.b.	8.8	0.6	359		
metal.7.b	12-3-96		13:30 sal 50% zeeewater, gefiltreerd		n.t.b.	10.8	1.4	354		
metal.8.a	12-3-96		13:30 sal 50% zeeewater, ongefiltreerd		98.5	1070	2340	9510	n.t.b.	154.1
metal.8.b	12-3-96		13:30 sal 50% zeeewater, ongefiltreerd		103	1100	2440	9210	n.t.b.	158.2
metal.9.a	12-6-96		11:50 getij, minimale draaisnelheid, sal 50%, gefiltreerd	221	n.t.b.	11.4	1.8	333		
metal.9.b	12-6-96		11:50 getij, minimale draaisnelheid, sal 50%, gefiltreerd		n.t.b.	11.1	1.3	342		
metal.10.a	12-6-96		11:50 getij, minimale draaisnelheid, sal 50%, ongefiltreerd		n.t.b.	19.2	17.6	473	n.t.b.	35.3
metal.10.b	12-6-96		11:50 getij, minimale draaisnelheid, sal 50%, ongefiltreerd		n.t.b.	12.3	9.6	378	n.t.b.	5.4
metal.11.a	12-6-96		17:30 getij, maximale draaisnelheid, sal 50%, gefiltreerd	10401	18.2	6.5	0.9	297		
metal.11.b	12-6-96		17:30 getij, maximale draaisnelheid, sal 50%, gefiltreerd		18.8	6.8	1.2	315		
metal.12.a	12-6-96		17:30 getij, maximale draaisnelheid, sal 50%, ongefiltreerd		75	1260	306	11800	5.5	120.5
metal.12.b	12-6-96		17:30 getij, maximale draaisnelheid, sal 50%, ongefiltreerd		72.3	1280	294	12000	5.1	122.4
metal.13.a	9-12-96		16:30 kinetiek, 1/2 dag, sal 100 %, gefiltreerd	6448	10.4	8.2	<0.1	200		
metal.13.b	9-12-96		16:30 kinetiek, 1/2 dag, sal 100%, gefiltreerd		10.6	9	0.7	217		
metal.14.a	12-12-96		12:45 kinetiek, 1 dag, sal 100%, gefiltreerd	6567	11.2	6	<0.1	217		
metal.14.b	12-10-96		12:45 kinetiek, 1 dag, sal 100%, gefiltreerd		11.4	6	<0.1	213		
metal.15.a	12-11-96		13:00 kinetiek, 2 dagen, sal 100%, gefiltreerd	7102	16	8.6	1.8	287		
metal.15.b	12-11-96		13:00 kinetiek, 2 dagen, sal 100%, gefiltreerd		14.5	8.1	0.6	277		
metal.16.a	12-16-96		8:45 kinetiek, 4 dagen, sal 100%, gefiltreerd	7053	19	11.3	0.9	222		
metal.16.b	12-16-96		8:45 kinetiek, 4 dagen, sal 100%, gefiltreerd		18.8	10.9	0.6	233		

Bijlage 5: Modelopzet CHARON voor cadmium en zink

CLEAR

Zwevend stofconcentratie = 1000 mg/l.

Zeewater toevoegen is versimpeld door verbinding SEAW op te nemen met samenstelling zeewater voor systeem van 1m3. Door titratie in kleine stapjes kan verzouting optreden.

Initieel systeem voor zoetwater gedefinieerd.

CDCEC gekalibreerd, oud = -31,51, nieuw = -30,61

ZNCEC gekalibreerd, oud = -28,86, nieuw = -29,74

pH wordt door middel van een PHSTAT constant op 7.3 gehouden

(cpH = -20,13 - (pH-7,0)*LN(10))

END

ALLPCM

ROWS

FE+++	.79
MG++	.66
CA++	1.81
CD++	2.12e-4
ZN++	2.17e-2
H2O	56510.0
OH-	-1000.0
PO4---	.026
CO2	2.3
SO4--	1.0
O2	.23
CL-	4.0
NA+	3.01
K+	0.25
HHUM	.0303
CACEC	1.
FEADS	.79
DCD	0.0

END

MATRIX

WATER

FE+++	0.0000	1.00FE+++		
MG++	0.0000	1.00MG++		
CA++	0.0000	1.00CA++		
CD++	0.0000	-1.00DCD	1.00CD++	
ZN++	0.0000	1.00ZN++		
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-		
OH-	0.0000	1.00OH-		
NA+	0.0000	1.00NA+		
K+	0.0000	1.00K+		
HHUM	0.0000	1.00HHUM		
H2O	-40.2647	1.00H2O		
O2	137.5119	1.00O2		
HCO3-	-27.7996	1.00OH-	1.00CO2	
H2CO3	-46.4398	1.00CO2	1.00H2O	
HUM	13.8486	1.00HHUM	-1.00H2O	1.00OH-
HCL	10.0292	1.00H2O	-1.00OH-	1.00CL-
HPO4--	-32.4535	1.00PO4---	1.00H2O	-1.00OH-
H2PO4-	-52.9796	2.00H2O	-2.00OH-	1.00PO4---
H3PO4	-62.0618	3.00H2O	-3.00OH-	1.00PO4---
S--	82.4117	1.00SO4--	-2.00O2	
HS-	47.4048	1.00SO4--	1.00H2O	-1.00OH- -2.00O2
H2S	25.0090	1.00SO4--	2.00H2O	-2.00OH- -2.00O2
HSO4-	-8.5918	1.00H2O	-1.00OH-	1.00SO4--
H2SO4	-5.7305	2.00H2O	-2.00OH-	1.00SO4--

SO3--	40.8202	1.00SO4--	-0.50O2			
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++	1.00PO4---			
CAHPO4	-42.3416	1.00CA++	1.00PO4---	1.00H2O	-1.00OH-	
CASO4	-9.3332	1.00CA++	1.00SO4--			
CAHUM	2.0032	1.00CA++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.00OH-	
CDCL+	-10.2889	-1.0DCD	1.00CD++	1.00CL-		
CDCL2	-15.7875	-1.0DCD	1.00CD++	2.00CL-		
CDOH+	-14.5898	-1.0DCD	1.00CD++	1.00OH-		
CDOH2	-28.4065	-1.0DCD	1.00CD++	2.00OH-		
CDOHCL	-23.2164	-1.0DCD	1.00CD++	1.00OH-	1.00CL-	
CDCO3	-14.0328	-1.0DCD	1.00CD++	1.00CO2	2.00OH-	
CDCO3	-14.0328	-1.00H2O				
CDHCO3	-33.2791	-1.0DCD	1.00CD++	1.00CO2	1.00OH-	
CDSO4	-6.2040	-1.0DCD	1.00CD++	1.00SO4--		
CDSO42	-15.9540	-1.0DCD	1.00CD++	2.00SO4--		
CDPO4	-18.9834	-1.0DCD	1.00CD++	1.00PO4---		
CDHPO4	-43.9534	-1.0DCD	1.00CD++	1.00PO4---	1.00H2O	
CDHPO4	-43.9534	-1.00OH-				
CDHS+	24.6452	-1.0DCD	1.00CD++	1.00SO4--	1.00H2O	
CDHS+	24.6452	-1.00OH-				
CDHS+	24.6452	-2.00O2				
CDHS2	48.7147	-1.0DCD	1.00CD++	2.00SO4--	2.00H2O	
CDHS2	48.7147	-2.00OH-				
CDHS2	48.7147	-4.00O2				
CDSAQ	40.6996	-1.0DCD	1.00CD++	1.00SO4--	-2.00O2	
CDHUM	-0.6908	-1.0DCD	1.00CD++	1.00HHUM	-1.00H2O	
CDHUM	-0.6908	1.00OH-				
FE++	-29.9635	1.00FE+++	-0.25O2	-0.50H2O	1.00OH-	
FECL+	-34.3025	1.00FE+++	-0.25O2	-0.50H2O	1.00OH-	
FECL+	-34.3025	1.00CL-				
FECL2	-36.6151	1.00FE+++	-0.25O2	-0.50H2O	1.00OH-	
FECL2	-36.6151	2.00CL-				
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				
FEPO4-	-52.1705	1.00FE+++	-0.25O2	-0.50H2O	1.00OH-	
FEPO4-	-52.1705	1.00PO4---				
FEHPO4	-74.6538	1.00FE+++	-0.25O2	0.50H2O	1.00PO4---	
FEOH+	-44.7539	1.00FE+++	-0.25O2	-0.50H2O	2.00OH-	
FEOH2	-65.5264	1.00FE+++	-0.25O2	-0.50H2O	3.00OH-	
FESO4	-39.0458	1.00FE+++	-0.25O2	-0.50H2O	1.00OH-	
FESO4	-39.0458	1.00SO4--				
FEHSS	53.7329	1.00FE+++	-4.25O2	0.50H2O	2.00SO4--	
FECL++	-7.4244	1.00FE+++	1.00CL-			
FECL2+	-13.6514	1.00FE+++	2.00CL-			
FECO3+	-33.7199	1.00FE+++	1.00CO2	2.00OH-	-1.00H2O	
FEOHCO	-31.4458	1.00FE+++	-1.00H2O	1.00CO2	3.00OH-	
F3CO32	-61.2228	1.00FE+++	2.00CO2	4.00OH-	-2.00H2O	
FEHCO	-42.5719	1.00FE+++	1.00CO2	1.00OH-		
FEOH++	-30.5838	1.00FE+++	1.00OH-			
FEOH3	-81.1134	1.00FE+++	3.00OH-			
FEOH4	-94.6097	1.00FE+++	4.00OH-			
FEHUM	-11.8100	1.00FE+++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.00OH-	
KCL	-2.4048	1.00K+	1.00CL-			
KCO3-	-6.0889	1.00K+	1.00CO2	2.00OH-	-1.00H2O	
KHCO3	15.4532	1.00K+	1.00CO2	1.00OH-		
KPO4-	-8.3915	1.00K+	1.00PO4---			
KHPO4-	-38.8878	1.00K+	1.00PO4---	1.00H2O	-1.00OH-	
KOH	-3.5514	1.00K+	1.00OH-			

KSO4-	-5.9738	1.00K+	1.00SO4--		
MGCL+	-5.1679	1.00MG++	1.00CL-		
MGCO3	-10.6480	1.00MG++	1.00CO2	-1.00H2O	2.00OH-
MGHCO3	-33.9529	1.00MG++	1.00CO2	1.00OH-	
MGPO4-	-18.9834	1.00MG++	1.00PO4---		
MGHPO4	-43.2627	1.00MG++	1.00PO4---	1.00H2O	-1.00OH-
MGOH+	-9.0961	1.00MG++	1.00OH-		
MGSO4	-9.1697	1.00MG++	1.00SO4--		
MGHUM	2.3256	1.00MG++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.00OH-
NACL	-2.3421	1.00NA+	1.00CL-		
NACO3-	-3.5657	1.00NA+	1.00CO2	-1.00H2O	2.00OH-
NA2CO3	-6.4213	2.00NA+	1.00CO2	-1.00H2O	2.00OH-
NAHCO3	-29.0193	1.00NA+	1.00CO2	1.00OH-	
NAHPO4	-39.2331	1.00NA+	1.00PO4---	1.00H2O	-1.00OH-
NAOH	-4.0166	1.00NA+	1.00OH-		
NASO4-	-5.6284	1.00NA+	1.00SO4--		
NA2SO4	-6.9512	2.00NA+	1.00SO4--		
ZNCL+	-2.8148	1.00ZN++	1.00CL-		
ZNCL2	-9.0693	1.00ZN++	2.00CL-		
ZNCO3	-16.2203	1.00ZN++	1.00CO2	2.00OH-	-1.00H2O
ZNHCO3	-36.6515	1.00ZN++	1.00OH-	1.00CO2	
ZNOH+	-15.6170	1.00ZN++	1.00OH-		
ZNOH2	-33.5826	1.00ZN++	2.00OH-		
ZNOHCL	-23.0414	1.00ZN++	1.00OH-	1.00CL-	
ZNSO4	-9.4507	1.00ZN++	1.00SO4--		
ZNHPO4	-43.9995	1.00ZN++	1.00H2O	-1.00OH-	1.00PO4---
ZNSAQ	40.0779	1.00ZN++	1.00SO4--	-2.00O2	
ZNHSS	71.2624	1.00ZN++	2.00SO4--	1.00H2O	-1.00OH-
ZNHSS	71.2624	-4.00O2			
ZNHS+	23.2511	1.00ZN++	1.00SO4--	1.00H2O	-1.00OH-
ZNHS+	23.2511	-2.00O2			
ZNHUM	-1.7960	1.00ZN++	1.00HHUM	-1.00H2O	1.00OH-
SEAW					
SEAW	200.	53.16MG++	10.11CA++	28.30SO4--	545.10CL-
SEAW	200.	468.01NA+	10.25K+		
CACO3A					
CACO3A	-27.2827	1.00CA++	1.00CO2	2.00OH-	-1.00H2O
FESS					
FESS	4.4475	1.00FE+++	-2.25O2	-0.50H2O	1.00OH-
FESS	4.4475	1.00SO4--			
FECO3S					
FECO3S	-60.1015	1.00FE+++	-0.25O2	-1.50H2O	3.00OH-
FECO3S	-60.1015	1.00CO2			
FEOOHA					
FEOOHA	-69.3254	1.00FE+++	-1.00H2O	3.00OH-	
CEC					
CACEC	0.0000	1.00CACEC			
MGCEC	0.0000	0.50MG++	1.00CACEC	-0.50CA++	
KCEC	-5.0546	1.00CACEC	1.00K+	-0.50CA++	
HCEC	-10.0673	1.00CACEC	1.00H2O	-1.00OH-	-0.50CA++
NACEC	-0.7994	1.00CACEC	1.00NA+	-0.50CA++	
CDCEC	-30.61	1.00CACEC	1.00CD++	1.00OH-	-0.50CA++
ZNCEC	-29.74	1.00CACEC	1.00ZN++	1.00OH-	-0.50CA++
FEADS					
FEADS	0.0000	1.00FEADS			
PFE1	-43.6012	1.00FEADS	1.00PO4---	1.00H2O	-1.00OH-
PFE2	-65.9992	1.00FEADS	2.00H2O	-2.00OH-	1.00PO4---
PHST					
PHST	-20.0	1.00H2O	-1.0 OH-		
DCD					
DCD		1.0 DCD			
END					
CJCORNEW					
WATER					

FE+++	3.0000	9.0000	0.0000
MG++	2.0000	8.0000	0.0000
CA++	2.0000	6.0000	0.0000
CD++	2.0000	5.5000	0.0000
ZN++	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
OH-	-1.0000	3.5000	0.0000
NA+	1.0000	4.0000	0.0000
K+	1.0000	3.0000	0.0000
HHUM	-1.0000	5.0000	0.0000
H2O	0.0000	0.0000	-22.5255
O2	0.0000	0.0000	180.8419
HCO3-	-1.0000	4.1000	-6.1053
H2CO3	0.0000	0.0000	-9.0811
HUM	-2.0000	4.1000	0.0000
HCL	0.0000	0.0000	31.4462
HPO4--	-2.0000	4.1000	-5.9584
H2PO4-	-1.0000	4.1000	-7.6295
H3PO4	0.0000	0.0000	-4.4224
S--	-2.0000	4.1000	9.0136
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
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
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
CDOH2	0.0000	0.0000	0.0000
CDOHCL	0.0000	0.0000	-15.1745
CDCO3	0.0000	0.0000	0.0000
CDHCO3	1.0000	4.1000	0.0000
CDSO4	0.0000	0.0000	1.8230
CDSO42	-2.0000	4.1000	0.0000
CDPO4	-1.0000	4.1000	0.0000
CDHPO4	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
FE++	2.0000	6.1000	-16.3730
FECL+	1.0000	4.1000	0.0000
FECL2	0.0000	0.0000	0.0000
FECO3	0.0000	0.0000	0.0000
FEHCO3	1.0000	4.1000	0.0000
FEPO4-	-1.0000	4.1000	0.0000
FEHPO4	0.0000	0.0000	0.0000
FEOH+	1.0000	4.1000	-16.6177
FEOH2	0.0000	0.0000	-13.2081
FESO4	0.0000	0.0000	-15.4277
FEHSS	-1.0000	4.1000	0.0000
FECL++	2.0000	6.1000	14.2664

FECL2+	1.0000	4.1000	0.0000
FECO3+	1.0000	4.1000	0.0000
FEOHCO	0.0000	0.0000	0.0000
F3CO32	-1.0000	4.1000	0.0000
FEHCO	2.0000	6.1000	0.0000
FEOH++	2.0000	6.1000	-4.9710
FEOH3	0.0000	0.0000	0.0000
FEOH4	-1.0000	4.1000	0.0000
FEHUM	1.0000	4.1000	0.0000
KCL	0.0000	0.0000	0.0000
KCO3-	-1.0000	4.1000	0.0000
KHCO3	0.0000	0.0000	0.0000
KPO4-	-2.0000	4.1000	0.0000
KHPO4-	-1.0000	4.1000	0.0000
KOH	0.0000	0.0000	0.0000
KSO4-	-1.0000	4.1000	3.7979
MGCL+	1.0000	4.1000	0.0000
MGCO3	0.0000	0.0000	3.4096
MGHCO3	1.0000	4.1000	-4.0966
MGPO4-	-1.0000	4.1000	5.2326
MGHPO4	0.0000	0.0000	-4.9288
MGOH+	1.0000	4.1000	3.6122
MGSO4	0.0000	0.0000	8.1021
MGHUM	0.0000	0.0000	0.0000
NACL	0.0000	0.0000	-0.1182
NACO3-	-1.0000	4.1000	15.0412
NA2CO3	0.0000	0.0000	0.0000
NAHCO3	0.0000	0.0000	-5.6884
NAHPO4	-1.0000	4.1000	0.0000
NAOH	0.0000	0.0000	0.0219
NASO4-	-1.0000	4.1000	1.8905
NA2SO4	0.0000	0.0000	-4.4595
ZNCL+	1.0000	4.1000	13.1490
ZNCL2	0.0000	0.0000	1.6609
ZNCO3	0.0000	0.0000	0.0000
ZNHCO3	1.0000	4.1000	0.0000
ZNOH+	1.0000	4.1000	0.0928
ZNOH2	0.0000	0.0000	0.0000
ZNOHCL	0.0000	0.0000	0.0000
ZNSO4	0.0000	0.0000	2.2956
ZNHPO4	0.0000	0.0000	0.0000
ZNSAQ	0.0000	0.0000	0.0000
ZNHSS	-1.0000	4.1000	0.0000
ZNHS+	1.0000	4.1000	0.0000
ZNHUM	0.0000	0.0000	0.0000
SEAW			
SEAW	0.0000		
CACO3A			
CACO3A	0.0000	0.0000	5.1819
FESS			
FESS	0.0000	0.0000	-25.0827
FECO3S			
FECO3S	0.0000	0.0000	-6.0091
FEOOHA			
FEOOHA	0.0000	0.0000	-20.3565
FEADS			
FEADS	0.0000	0.0000	0.0000
PFE1	-2.0000	4.1000	0.0000
PFE2	-1.0000	4.1000	0.0000
END			
ALLMESSAGES			
ACTIVITY			
EXPERT			
EXIT			



• Delft

Waternatuurkundig laboratorium | wld

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

