

Opdrachtgever:
POSW-RIZA

Kwantitatieve Emissies Baggeren II. Zware Metalen

Vooronderzoek naar de mogelijkheden van kwantificering van de emissies van
zware metalen tijdens baggerwerken

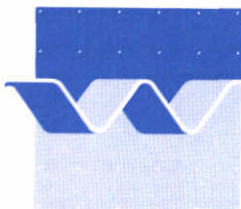
juni 1994

	bibliotheek postbus 177 - 2600 MH Delft waterloopkundig laboratorium/WL
BB	68238
WL	1298
EXPL	 R0001930

Kwantitatieve Emissies Baggeren II. Zware Metalen

Vooronderzoek naar de mogelijkheden van kwantificering van de emissies van zware metalen tijdens baggerwerken.

Dr. Hans Goossens



Inhoud

1	Samenvatting	1 — 1
2	Inleiding	2 — 1
3	Werkwijze	3 — 1
4	Resultaten	4 — 1
4.1	Het gedrag van de metalen.	4 — 2
4.2	Overzicht	4 — 4
4.3	Beoordeling	4 — 7
5	Discussie	5 — 1
5.1	Bepalende factoren voor het gedrag van zware metalen tijdens baggeren	5 — 1
5.2	Betekenis voor de Nederlandse situatie	5 — 7
5.3	Rekenmodel en veldmetingen	5 — 11
6	Conclusies en aanbevelingen	6 — 1
7	Literatuur	7 — 1

1 Samenvatting

Emissies van zware metalen tijdens baggeractiviteiten worden door andere processen bepaald dan de emissies van organische microverontreinigingen. Door de grote inhomogeniteiten die, zowel in tijd als in plaats, tijdens baggerwerken in de waterkolom ontstaan, is het ontwikkelen van een dynamisch rekenmodel geen reële mogelijkheid. In deze studie is het chemisch speciatie model CHARON gebruikt dat niet het dynamische gedrag van de metalen simuleert maar per metaal de verdeling berekent over verschillende fracties (zoals vrij in oplossing, geadsorbeerd, geprecipiteerd, etc.) in een evenwichtssituatie. Door realistische aannamen te doen voor de samenstelling van het sediment en de chemische condities in het water tijdens baggerwerken is berekend welke emissies van de zware metalen Cr, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn en As mogelijk zijn. Berekeningen voor Hg zijn wegens gebrek aan kennis en informatie niet mogelijk.

Het bereiken van zuurstofloosheid in de waterkolom leidt tot zeer lage opgeloste concentraties in de waterkolom van de metalen Cd, Cu, Ni, Pb en Zn door precipitatie van sulfiden. Dit effect treedt niet op voor Cr en As. Voor alle metalen werd onderzocht welke invloed het ijzergehalte en de Cation Exchange Capacity (CEC) van het bodemmateriaal heeft op het in oplossing gaan van zware metalen. Ook is bekeken wat de invloed is van de adsorptie eigenschappen van ijzerhydroxide en van de pH.

Adsorptie zorgt er bij alle metalen voor dat niet al het met het bodemmateriaal in de waterkolom gebrachte metaal in oplossing gaat. De opgeloste concentraties in de verschillende varianten variëren over meer dan een orde van grootte. Dit geeft aan dat de resultaten vooral worden bepaald door de waarden van de parameters die in het model worden gebruikt.

Een belangrijke parameter is de reactieve fractie van het bodemmateriaal dat in de waterkolom komt. Deze is niet door metingen vast te stellen. Een grove, arbitraire schatting van de snelheden van een aantal bepalende processen, leidt tot een reactieve fractie tijdens de enkele uren dat het bodemmateriaal in de waterkolom verblijft, van ca. 10 %, maar de realiteitswaarde van dit getal is onduidelijk.

Als inschatting van wat deze resultaten betekenen voor baggerwerken in de nederlandse wateren zijn berekeningen gedaan voor drie typische situaties, nl. een zoet water systeem met vuile bodem en schoon water, een zoet water systeem met vuile bodem en vuil water en een zout watersysteem met vuile bodem en schoon water.

Bij een aangenomen vertroebeling van 50 mg/l treedt in deze situaties een verhoging van de opgeloste concentratie op, tenzij het water zelf vervuild was in de uitgangssituatie. Door de goede adsorptie-eigenschappen van vers geprecipiteerd ijzerhydroxide dat tijdens het baggeren ontstaat, blijft de verhoging van de opgeloste concentratie in het water, *bij de gebruikte aannamen!*, beperkt tot maximaal 2 * de uitgangskoncentratie (voor Zn). Dit geldt voor een situatie waar het water vóór het baggerwerk op streefwaardeniveau was, hetgeen op dit moment niet geldt voor de meeste nederlandse wateren. Wanneer de reactieve fractie 2 * zo groot wordt aangenomen blijft de strekking van deze conclusies geldig, maar de verhoging van de opgeloste concentraties is dan veel groter, in situaties met schoon water in de uitgangssituatie (met uitzondering van Ni en As 1,5 tot 3,5 maal de uitgangskoncentratie).

Op een wat langere tijdschaal is, in principe, een groot gedeelte van de verliesfractie (mors + gesedimenteerde vertroebeling) mobiliseerbaar.

Deze resultaten leiden tot de conclusie dat, wat betreft de emissies van zware metalen in stilstaand water, volledige verwijdering (zo klein mogelijke verliesfractie) belangrijker is dan

het voorkómen van (kortdurende) vertroebeling, waarbij er wel op wordt gewezen dat vertroebeling bijdraagt aan de totale verliesfractie en bovendien buiten het baggervak kan worden getransporteerd.

Er zij met nadruk op gewezen dat deze resultaten vooral bepaald worden door aannamen waarvan de realiteitswaarde onbekend is.

Uit de resultaten van de studie blijkt dat het mogelijk is een rekeninstrument te maken waarmee emissies van zware metalen kunnen worden berekend. Gezien de grote bandbreedte van de resultaten o.a. ten gevolge van onduidelijkheid over de omgevingscondities tijdens baggeractiviteiten, zal zo'n instrument vooralsnog vooral waarde hebben bij de vergelijking van verschillende methoden van uitvoering. Naarmate beter inzicht ontstaat in de condities in praktijksituaties zal de bandbreedte kleiner worden.

De in deze studie gevolgde opzet kan als basis dienen voor de ontwikkeling van een rekeninstrument. De ontwikkeling zou vooral inhouden het maken van een module die aan een chemisch model (bijvoorbeeld CHARON) gekoppeld wordt en die het de gebruiker mogelijk maakt, op basis van projectspecifieke informatie, zo goed mogelijke schattingen te doen voor de aannamen die voor het draaien van het model benodigd zijn.

Daarnaast zou een op de baggerproblematiek gerichte presentatiemodule moeten worden ontwikkeld, waarmee het verband tussen de resultaten van het model en het ontwerp van het baggerproject inzichtelijk wordt gemaakt.

Een te ontwikkelen rekeninstrument zou dus komen te bestaan uit een schattingsmodule, een chemisch model en een presentatiemodule.

Om de bandbreedte van de resultaten te verkleinen zijn twee ontwikkelingen nodig:

1. Het aanvullen van ontbrekende informatie over de condities tijdens baggerwerken door veldmetingen in praktijksituaties. Met deze informatie kunnen naar, verwachting, de marges van de berekeningsresultaten aanzienlijk worden verkleind.
2. De ontwikkeling van het bovengenoemde rekeninstrument, waarmee op basis van projectspecifieke informatie (gegevens voor de lokatie en werkmethode) berekeningen kunnen worden gedaan van te verwachten emissies tijdens baggerwerken. Zo'n programma zou zijn waarde bewijzen in de ontwerpfase van een baggerproject, bij het opzetten van monitoringsprogramma's en bij het opstellen van realistische eisen wat betreft op te leveren bodemkwaliteit.

2 Inleiding

Het project Kwantitatieve Emissies Baggeren heeft als doel te achterhalen welke potentiële emissies van verontreinigingen kunnen optreden tijdens baggerwerken. Het project kent 2 deelprojecten. Deel I behandelt de emissies van organische microverontreinigingen en deel II de emissies van zware metalen. De reden voor deze tweedeling is dat de emissies van zware metalen door andere processen worden bepaald dan die van organische microverontreinigingen (omives). Bij omives gaat het om adsorptie- en desorptie-processen die voornamelijk gestuurd worden door de evenwichtsadsorptie aan POC van de omive in water. Bij zware metalen spelen naast adsorptie- en desorptie-processen ook oxidatie- en reductieprocessen een belangrijke rol. Bovendien worden de processen van zware metalen door heel andere omgevingsfactoren (pH, ijzer(hydr)oxides, etc.) gestuurd dan bij de omives. Al deze verschillen maken het onmogelijk om beide klassen verbindingen met eenzelfde concept te benaderen.

In deze studie wordt bekeken in hoeverre het mogelijk is om potentiële emissies van zware metalen tijdens baggerwerken te kwantificeren. Er bestaan verschillende rekenmodellen waarmee het gedrag van zware metalen kan worden gesimuleerd, maar deze modellen zijn gebaseerd op beschrijvingen van processen op een langere tijdschaal dan geldt tijdens baggerwerken. Omstandigheden tijdens baggerwerken kunnen worden gekarakteriseerd door grote inhomogeniteiten, zowel qua plaats: dicht bij elkaar kunnen heel verschillende concentraties van zwevend stof, zuurstof, etc. aanwezig zijn, maar ook qua tijd: de concentraties veranderen bijvoorbeeld snel door waterbewegingen en uitzakken van vertroebeling. Voor de simulatie van deze snel veranderende omstandigheden zijn de bestaande modellen niet geschikt.

Pogingen om bestaande modellen aan te passen of om nieuwe te maken, hebben te maken met een groot probleem, nl. dat er bijzonder weinig gegevens zijn van metingen in praktijksituaties. Door de grote inhomogeniteiten die optreden is het verkrijgen van voldoende gegevens ook nauwelijks mogelijk.

Het probleem is niet zozeer dat er geen inzicht is in *welke* processen mogelijk optreden, maar dat er nauwelijks tot geen informatie is *of* die processen in de praktijk optreden, laat staan over de grootte ervan.

Het kwantificeren van emissies tijdens baggerwerken wordt daarmee een moeilijke zaak waarbij alleen goed inzicht in de basiskennis omtrent het gedrag van zware metalen, toegepast vanuit expertise met betrekking tot de omstandigheden die tijdens baggerwerken optreden, kan leiden tot een inschatting van de kwantiteit van die emissies en van de onzekerheden die aan die inschattingen verbonden zijn.

Deze studie is een poging de basiskennis toe te passen op de baggersituatie waarbij zo realistisch mogelijk wordt ingeschat wat er tijdens baggerwerken plaatsvindt. Het kader daarbij is de mogelijkheden te onderzoeken voor het maken van een computerprogramma voor het kwantificeren van emissies van zware metalen tijdens baggerwerken.

Het project werd uitgevoerd door Dr. Hans Goossens (WL) en Drs. Nico de Rooij (WL), in opdracht van de POSW (opdrachtnr. RI 1342). Het project werd begeleid door de begeleidingsgroep van het KEB project, bestaande uit:

Ing. K. Hartnack (RWS-RIZA/CUWVO), J. van Steenwijk (RWS-RIZA), Ing. T. Arts (RWS-DNZ/RWS-RIZA-POSW), Ir. J. Dribergen (RWS-DFL), Drs. J. Lourens (RWS-RIKZ/POSW), Drs. R. van Oostrum (ADC).

3 Werkwijze

Het begrip Emissie

Een belangrijk begrip in dit kader is: Emissie.

Het begrip emissie wordt gebruikt voor het in het (water)systeem brengen van stoffen. Voor de kwantificering van emissies kan men de hoeveelheid van de in het systeem gebrachte stof gebruiken. Een zware metaal komt echter in verschillende verschijningsvormen voor, die sterk uiteenlopende risiconiveaus vertegenwoordigen. Dat is van belang omdat het uiteindelijke doel van de kwantificering van emissies is: het in kunnen schatten en beheersbaar maken van de aan emissies verbonden risico's.

Bij baggeren ligt de zaak nog wat gecompliceerder omdat:

- A) de stoffen al aanwezig zijn en juist worden verwijderd
- B) de stoffen voorkomen in verschillende verschijningsvormen met een verschillend risico. Het verschuiven van stoffen tussen water en bodem en het verschuiven van de ene vorm naar de andere kan bij eenzelfde totale massa zwaar metaal een geheel ander risiconiveau betekenen.

Voor het vaststellen van de risico's verbonden aan baggerwerken moet dus vooral gekeken worden naar verschuivingen van verontreinigingen naar vormen met een hoger risiconiveau. Het risico niveau kan worden verhoogd door verschuivingen naar verschijningsvormen die een grotere toxiciteit hebben of naar vormen of fracties die een groter verspreidingspotentieel hebben. Het woord fractie wordt in deze studie gebruikt voor een gedeelte van de totale hoeveelheid verontreiniging, bijvoorbeeld de morsfractie. Voor het resultaat van een baggerproject is ook van belang hoe groot de achterblijvende fractie (de totale verliesterm) is. Daarbij speelt de doelstelling van het baggerwerk een belangrijke rol. Voor een saneringsbaggerwerk geldt bijvoorbeeld dat de nieuwe bodemkwaliteit een belangrijke maat is omdat zo'n werk tot doel heeft de vervuiling te verwijderen. Voor een nautisch baggerwerk in een vervuilde omgeving zal veeleer gelden dat de risico's niet groter mogen worden in vergelijking met de bestaande situatie. In een nautisch baggerwerk kan een emissie die de risico's niet vergroot (bijvoorbeeld mors) wellicht buiten beschouwing blijven, terwijl zo'n emissie voor een saneringswerk ontoelaatbaar is. De doelstelling bepaalt dus mede welke emissies / risico's moeten worden bekeken. De discussies in de begeleidingsgroep hebben geleid tot de volgende afspraak:

Het begrip emissie wordt beperkt tot die fracties van de verontreinigingen die in de waterkolom komen en (eventueel) weer hersedimenteren.

Het niet gebaggerde gedeelte wordt niet tot de emissies gerekend.

In de tijd worden voor emissie twee tijdschalen onderscheiden: de emissie tijdens het baggeren (enkele uren) en de emissie gedurende één maand na het baggeren.

De beoordeling van emissies staat los van deze studie.

De mogelijk optredende processen.

Zware metalen bevinden zich in verschillende vorm in het sediment.

Het belangrijkste onderscheid is:

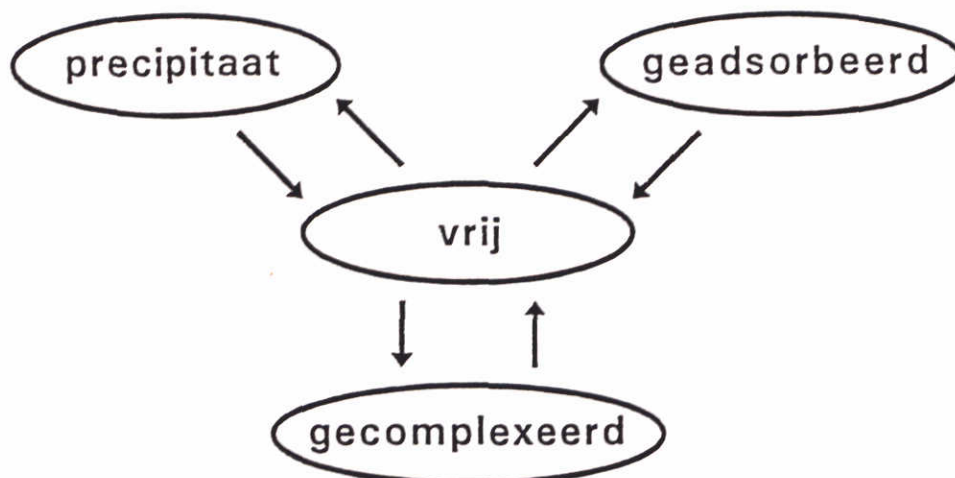
- vrij in oplossing
- gebonden aan deeltjes

waarbij de gebonden vorm kan worden onderverdeeld in:

- geadsorbeerd aan deeltjes
- geprecipiteerd, in de praktijk als sulfide (Cr als oxide)

De omstandigheden bepalen in welke vorm de metalen voorkomen. Hierbij zijn vooral de zuurstofconcentratie en de pH van belang. In anoxische omstandigheden komen zware metalen vooral in geprecipiteerde vorm (als sulfide) voor, omdat de sulfiden onder die omstandigheden de meest stabiele verbindingen zijn. Omdat de sulfiden een bijzonder laag oplosbaarheidsprodukt hebben is in die omstandigheden bijna alle aanwezige metaal vastgelegd als sulfide.

Figuur 1. geeft een representatie van het bovenstaande.



Figuur 1. Schematische voorstelling van de wijze van voorkomen van zware metalen en de overgangen tussen de verschijningsvormen (uit: Goossens en Zwolsman, 1993).

Zware metaal moleculen kunnen veranderen van wijze van voorkomen ten gevolge van processen die worden gestuurd door de chemische omstandigheden. Deze verschuivingen verlopen via de vrij opgeloste vorm. De belangrijkste omstandigheden zijn redoxstaat en pH. Wanneer anoxisch bodemmateriaal gemengd wordt met zuurstofrijk water, kunnen metalen door oxidatie van de sulfides vrijkomen in opgeloste vorm. De vrijgekomen metaalionen verdelen zich over de speciaties vrij in oplossing en geadsorbeerd. De verdeling over deze twee speciaties wordt in belangrijke mate bepaald door de pH en het beschikbare adsorptieoppervlak.

De emissies van zware metalen tijdens baggerwerken hangt dus in belangrijke mate af van de volgende variabelen:

- de in de waterkolom gebrachte hoeveelheid verontreiniging
- de mogelijkheden voor het optreden van oxidatie van de metaalsulfiden
- de mogelijkheden tot adsorptie aan adsorptieoppervlak
- de pH

De berekeningen

Er bestaat geen simulatiemodel dat de grote inhomogeniteiten en de korte tijdschalen tijdens baggeractiviteiten aankan. Toch vraagt de complexiteit van het chemisch gedrag om een rekenprogramma voor het uitrekenen van het gezamenlijk effect van de verschillende processen. Daarom is het programma CHARON toegepast.

CHARON is gebaseerd op evenwichtschemie, dat wil zeggen dat de resultaten van het model de evenwichtstoestand weergeven in een omgeving met een bepaalde samenstelling. Er kunnen alleen processen met bekende kinetiek worden gesimuleerd. Omdat de kinetiek tijdens baggerwerken onbekend is, worden in deze toepassing geen processen gesimuleerd en is alleen de uiteindelijke toestand berekend. Met realistische schattingen voor de waarden van de belangrijkste bepalende factoren heeft CHARON de bijbehorende verdeling van zware metalen over de verschillende vormen berekend. Door de bepalende factoren te variëren wordt duidelijk hoe de verdeling van de verontreiniging over de diverse verschijningsvormen wordt beïnvloed door die variaties.

Met deze methode wordt zichtbaar gemaakt binnen welke grenzen de effecten van baggeractiviteiten liggen.

Mede door het ontbreken van veldgegevens worden de resultaten voornamelijk bepaald door de aannamen die men doet voor de waarden van de bepalende parameters.

Deze waarden zijn niet gebaseerd op metingen omdat ze bepaald worden door de snelheid van een aantal processen, die niet of nauwelijks direct te meten zijn. De waarden van de parameters zijn moeilijk vast te stellen door de grote inhomogeniteiten, of omdat ze niet direct gemeten kunnen worden. De totaal in het water gebrachte hoeveelheid verontreiniging bijvoorbeeld, is te schatten uit de vertroebeling en de concentratie verontreiniging in de bodem. Maar deze totale hoeveelheid bestaat uit twee fracties, nl. een fractie waarmee niks gebeurt bijvoorbeeld omdat de verontreiniging zit opgesloten in deeltjes en niet reageert met de omgeving, en een reactieve fractie. Hoe groot die fracties zijn kan vooralsnog alleen geschat worden. Toch kan uit goed opgezette metingen op indirecte wijze (bijvoorbeeld via de O_2 concentratie) worden afgeleid in welke mate belangrijke processen verlopen. Bovendien geven deze metingen inzicht in de condities die tijdens baggerwerken optreden. Dit is belangrijke informatie voor het zo goed mogelijk toepassen van het rekenmodel.

In de hieronder beschreven berekeningen is de ruimte verkend waarbinnen baggeractiviteiten zich afspelen. Een nadere analyse van de waarde van de aannamen volgt in het hoofdstuk waarin de processen worden besproken.

Toepassing van CHARON

Berekeningen met CHARON vereisen een aantal aannamen en invoer van de waarde van een aantal invoervariabelen.

In deze toepassing hield dat het volgende in.

- De coëfficiënten en parameterwaarden voor het model zijn overeenkomstig vorige studies op het gebied van baggerspecie. Dit komt overeen met gemiddelde macrochemische eigenschappen voor nederlands baggerslib. (Gezien de complexiteit van de systeemdefinitie van CHARON (alleen leesbaar voor CHARON-experts) en het verkennende karakter van deze studie, worden deze eigenschappen niet verder gespecificeerd; Voor eventueel benodigde nadere informatie kan contact worden opgenomen met WL).
- De aangenomen vervuilingsgraad van de bodem wat betreft de metalen is de signaeringswaarde (NW3).
- Voor de kwaliteit van het bovenstaande water is gerekend met de MILBOWA streefwaarden waterkwaliteit-totaal en met 10 * streefwaarde waterkwaliteit totaal; CHARON berekent zelf de verdeling over opgeloste en niet opgeloste vorm. Bij de resultaten wordt de concentratie van de opgeloste vormen beschouwd.
- Met deze uitgangswaarden is een aantal variaties doorgerekend, waarin de belangrijkste parameters voor de verdeling van de metalen over de verschillende fracties worden gevarieerd tussen uiterste grenzen:
 - zout water en zoet water
 - hoge en lage CEC (factor 10 verschil) (CEC = Cation Exchange Capacity, een maat voor de adsorptiecapaciteit voor positief geladen deeltjes)
 - hoge en lage Fe concentratie (factor 10 verschil) overeenkomend met ongeveer 0,5 en 5 % van de droge stof
- Daarnaast is voor één van deze variaties (zoet water, hoog Fe gehalte en hoge CEC) gekeken naar de veranderingen tengevolge van:
 - hoge en lage pH
 - hoge en lage stabiliteit van de geadsorbeerde vorm van het metaal aan Fe-verbindingen (het verschil in deze waarde voor materiaal bij Lobith en in de Westerschelde is een factor van ca. 400 !)

Met het model zijn berekeningen uitgevoerd voor de metalen:
Cr, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn en As.

Het is niet mogelijk voor Hg betrouwbare berekeningen uit te voeren. Dit is een gevolg van de gecompliceerde chemie van kwik. Kwik komt zowel in een organische als anorganische fase voor. De organische fase bestaat voornamelijk uit methylkwik en wordt waarschijnlijk voor een groot deel door biologische activiteit bepaald. In de anorganische fase bestaan zowel reactieve als niet reactieve verbindingen.

Verder komt kwik voor in verbindingen met een relatief grote vluchtigheid (methylekwik

bijvoorbeeld). De processen waardoor de ene in de andere vorm overgaat zijn slecht bekend evenals de samenstelling van de verschillende verbindingen waarin kwik voorkomt. Er ontbreekt enerzijds dus nogal wat kennis en anderzijds zou men veel (niet bekende) gegevens nodig hebben voor een berekening.

4 Resultaten

De resultaten worden gepresenteerd in de figuren (2 - 8,a-f). De resultaten worden samengevat in 4 tabellen.

Voor elk metaal worden 6 figuren gegeven. In de figuren _a - e is de concentratie opgelost metaal uitgezet tegen de hoeveelheid reactieve baggerspecie die gemengd wordt met het oppervlakte water (in mg/l). De X-as loopt in gelijke stappen van 0 tot 150 mg/l.

Het op de X-as vermelde getal moet dus gelezen worden als de *reactieve hoeveelheid* baggerspecie en niet als de totale hoeveelheid bijgemengde baggerspecie, omdat in het model al het bijgemengde bodemmateriaal reageert. Het getal op de X-as geeft dus de hoeveelheid baggerspecie die volledig reageert gedurende de beschouwde verblijftijd in de waterkolom.

N.B. !!! De schaal van de Y-as varieert.

Figuren a - d geven de resultaten weer voor verschillende uitgangssituaties in respectievelijk zoet en zout water.

De verschillen worden aangegeven door de vermelde 6 letterige code. Deze code moet als volgt worden gelezen:

xxxxxx

- : fl = ijzer laag; fh = ijzer hoog; (verschil 10*)
- : cl = CEC laag; ch = CEC hoog; (verschil 10*)
- : s = streefwaarde waterkwaliteit; v = vuil (10 * streefwaarde)
- : f (fresh) = zoet; s (salt) = zout

Figuur e geeft de resultaten weer voor variatie van pH van het oppervlakte water en van de stabiliteit van het ijzer adsorptie complex:

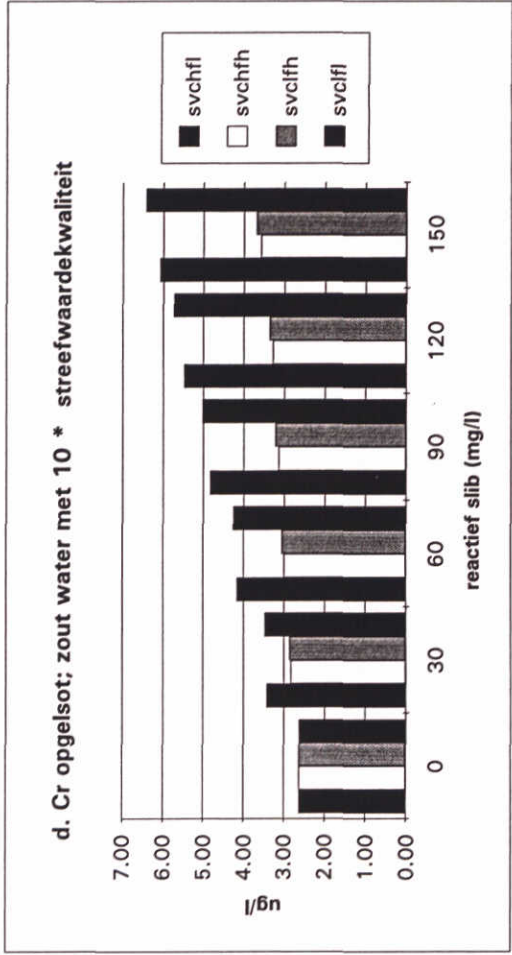
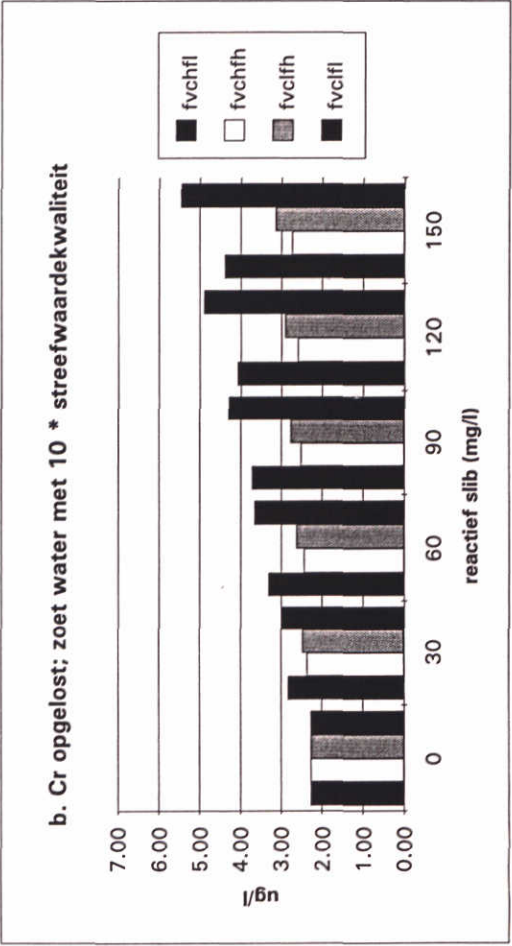
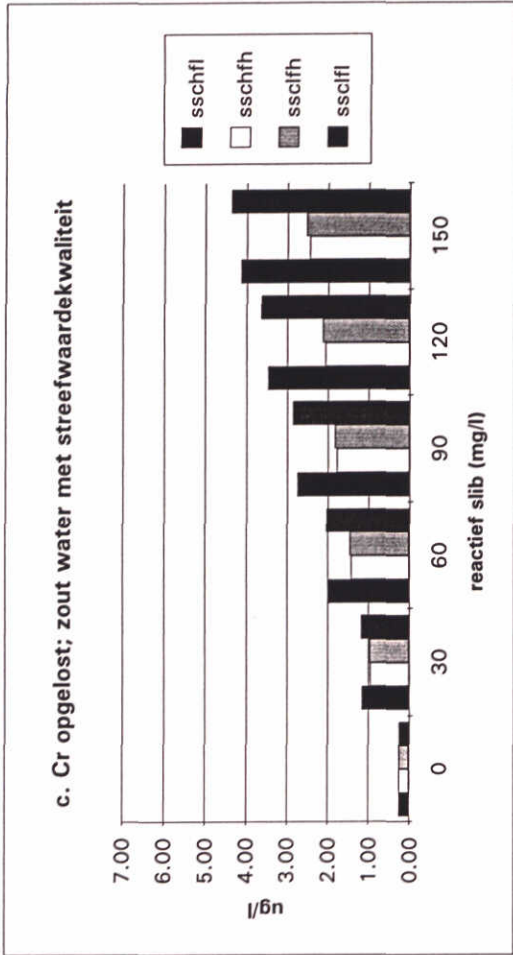
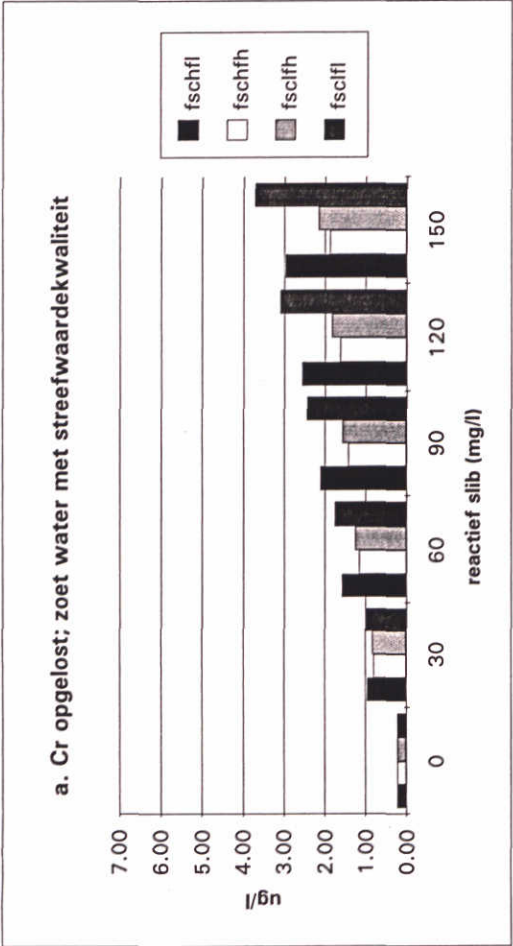
- adsfeh = hoge stabiliteit (20* hoger dan gebruikt in de serie)
- adsfel = lage stabiliteit (20* lager dan gebruikt in de serie)
- phh = pH is hoog (8,7)
- p hl = pH is laag (7,5)

Deze variaties zijn uitgezet naast de uitgangssituatie fschfh (zoet water, streefwaarde, hoge CEC, hoog ijzer gehalte)

Figuren _e en _f geven een overzicht van de resultaten van de diverse variaties in zoet water. In figuur _f is de opgeloste concentratie uitgezet voor de situatie waar geen reactieve baggerspecie aanwezig is, bij 120 mg/l reactieve baggerspecie en bij 150 mg/l reactieve baggerspecie. De keuze voor 120 en 150 mg/l is gemaakt omdat bij 120 mg/l het water nog zuurstof bevat en bij 150 mg/l het effect van zuurstofloosheid het beste zichtbaar is.

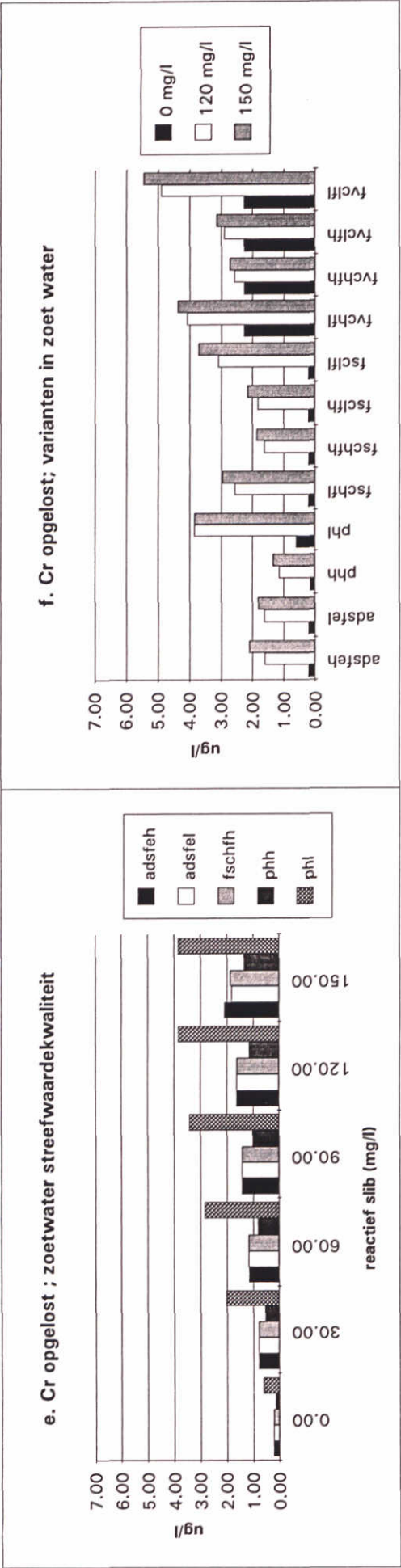
Welke hoeveelheid reactieve baggerspecie leidt tot zuurstofloosheid is overigens afhankelijk van de samenstelling van de specie (m.n. concentratie ijzersulfide). Deze wordt in het model ingevoerd.

Steeds kan het effect van bijmengen van baggerspecie worden afgelezen aan het verschil tussen de twee rechtse kolommen in een serie, met de linker kolom die de situatie geeft zonder bijmenging.



Figuur 2 a, b, c en d. Opgelost Chroom concentraties bij verschillende aannamen:
ch en cl = CEC hoog en laag
fh en fl = ijzer hoog en laag
streefwaarde Chroom opgelost 0,5 µg/l
grenswaarde Chroom opgelost 2,0 µg/l

Chroom



Figuur 2. e en f. Opgelost Chroom concentraties in verschillende varianten voor zoet water.
adsfeh en adsfel = adsorptie sterk en zwak
phh en phl = pH hoog en Laag
streefwaarde Chroom opgelost 0,5 µg/l
grenswaarde Chroom opgelost 2 µg/l

4.1 Het gedrag van de metalen.

De resultaten worden besproken per metaal. Een overzicht wordt gegeven in paragraaf 4.2. Als voorbeeld is figuur 2 voor Chroom tussen de tekst opgenomen. De figuren voor de andere metalen zijn achterin het rapport opgenomen.

Chroom (Cr)

Figuren a en c geven aan dat er behoorlijke verschillen in opgeloste concentratie kunnen ontstaan ten gevolge van het mengen met baggerspecie.

De variatie in opgeloste concentraties is niet een kwestie van procenten maar van factoren! De verschillen tussen zoet en zout water zijn niet groot. De verschillen tussen de variaties zijn groter. Figuren a en b, en c en d tonen de situatie met respectievelijk een lage oppervlaktewater concentratie als uitgangspunt en met een hoge oppervlaktewater concentratie als uitgangspunt.

Bij Chroom is duidelijk dat de opgeloste concentraties beïnvloed worden door het ijzer gehalte (----fh varianten). Het effect van variatie in het ijzergehalte is veel groter dan het effect van variatie in CEC (vergelijk ----fh en ----fl varianten met --ch-- en --cl-- varianten). Verder valt op dat de verhoging van de opgeloste concentratie niet evenredig is met de bijgemengde hoeveelheid baggerspecie (bijvoorbeeld: reactief slib van 10 mg/l naar 100 mg/l (factor 10); concentratie van ca 0,5 µg/l naar 1,8 - 2,3 µg/l (factor 3,5 tot 4,5)).

Figuur 2.e geeft aan dat vooral de pH ook een belangrijke rol speelt. Als er voldoende ijzer is dan doet de sterkte van het adsorptiecomplex niet zoveel ter zake maar een lage pH leidt tot opgeloste concentraties die ongeveer gelijk zijn aan die in een ijzerarme situatie.

Een vergelijking van het effect op de opgeloste concentratie van de verschillende aannamen en condities in zoet water wordt gegeven in figuur f. Voor Cr wordt de laagste opgeloste concentratie bereikt bij een hoge pH van het oppervlaktewater bij aanwezigheid van voldoende ijzer.

Cadmium (Cd)

De vergelijking van de opgeloste concentraties Cd in zoet en zout water (figuren a en c) toont verschillen in gedrag. In zout water is de concentratie $> 5 \times$ zo hoog als in zoet water, ten gevolge van complexatie (cadmium chloride). De ander gevarieerde factoren doen er in zout water niet meer toe. De toename van de concentratie is ook niet evenredig met de bijgemengde hoeveelheid baggerspecie (veel lager).

Het grootste effect op de opgeloste concentratie is het gevolg van een situatie van zuurstofloosheid. Wanneer > 120 mg/l baggerspecie wordt bijgemengd in de hoog ijzer varianten, wordt alle zuurstof verbruikt, voornamelijk door de oxidatie van ijzer en sulfide. In dat geval wordt de opgeloste metaalconcentratie van de sulfide vormende metalen bepaald door de oplosbaarheid van metaal-sulfiden, die extreem laag is.

Daarom is de opgeloste concentratie Cd nagenoeg 0 in de ----fh varianten. Dit effect is veel bepalender dan welke andere variatie ook.

Figuur 3.a toont dat in zoet water ijzer en CEC ook een belangrijke rol spelen en tot variaties van ongeveer een factor 2 kunnen leiden. Dit is ook duidelijk in figuur 3.e te zien waaruit blijkt dat een lage pH tot een enorme concentratie verhoging kan leiden, zolang er zuurstof aanwezig is.

Figuur 3.f maakt nog eens duidelijk welke enorme concentratieverschillen voor Cd in zoet water kunnen optreden afhankelijk van de omstandigheden.

Koper (Cu)

Voor koper treedt enig verschil op tussen zoet en zout water (zoet 1,5* hoger). Het zuurstof (sulfide-) effect is duidelijk. CEC en ijzerconcentratie hebben een beperkt effect. Het effect van pH en vooral van de stabiliteit van het ijzer adsorptiecomplex is behoorlijk groot. Dit is vooral zichtbaar in figuren 4.e en 4.f.

Ook voor Cu geldt dat de verhoging van de opgeloste concentratie niet evenredig is met de hoeveelheid bijgemengde baggerspecie

Nikkel (Ni)

Nikkel vertoont geen gevoeligheid voor het zoutgehalte. De opgeloste concentraties zijn in zout en zoet water gelijk, maar het effect van een hoge CEC wordt gedeeltelijk teniet gedaan door het zout.

Het bereiken van anoxie is wel van groot belang, maar de anoxie moet iets sterker zijn dan bij Cd en Cu voor het bereiken van precipitatie.

In de varianten waar uitgegaan wordt van 10* streefwaarde (-v----) treedt een verlaging van de opgeloste concentratie op door het bijmengen van baggerspecie door adsorptie. De variaties tengevolge van verschillen in CEC en ijzergehalte zijn kleiner dan de variaties veroorzaakt door variaties in pH en sterkte van ijzeradsorptie (figuren 5.e en 5.f).

Het is duidelijk dat de verhoging van de opgeloste concentratie zeer klein is in vergelijking met de bijgemengde hoeveelheid baggerspecie.

Lood (Pb)

Lood vertoont in zout water veel hogere opgeloste concentraties dan in zoet water (ongeveer factor 4). Bovendien is de CEC belangrijk in tegenstelling tot de adsorptie aan ijzer. IJzer is wel belangrijk in verband met het zuurstofeffect dat ook bij lood optreedt. Figuren 6.e en 6.f laten zien dat een lage pH ook voor een grote mobilisatie van Pb kan zorgen. Het effect van variatie in de sterkte van het ijzeradsorptiecomplex is kleiner. Deze invloeden zijn echter niet zo groot als de invloed van CEC.

Zink (Zn)

Zink is gevoelig voor chloride. In zout water worden de opgeloste concentraties 1,5 - 2 zo groot als in zoet water. Er treden behoorlijk grote verschillen op ten gevolge van variaties in m.n. CEC. In anoxische situatie is de opgeloste concentratie laag maar wel veel hoger dan in de uitgangssituatie. Het zuurstofeffect is dus veel minder groot dan voor de andere metalen die dit effect vertonen.

Ook de sterkte van het ijzeradsorptiecomplex en (vooral) de pH hebben een grote invloed.

Arseen (As)

Arseen gedraagt zich in zoet en zout water nagenoeg hetzelfde. Er treedt geen zuurstofeffect op. Arseen is zeer gevoelig voor ijzer. Dit wordt zowel zichtbaar in variaties met het ijzergehalte als met de sterkte van het ijzeradsorptiecomplex. De pH is daarentegen van geen belang.

4.2 Overzicht

Het is duidelijk dat de variaties in opgeloste concentraties heel groot kunnen zijn tengevolge van variaties in de omstandigheden of van variaties in de aannamen. Om enig overzicht in deze variaties te krijgen zijn voor de zoet water variaties twee tabellen gemaakt van de verandering van de opgeloste concentratie ten gevolge van bijmenging van 120 mg/l en van 150 mg/l baggerspecie. In de laatste tabel komt het effect van zuurstofloosheid naar voren. De verandering is berekend door de berekende concentratie bij bijmenging van 0 mg/l baggerspecie af te trekken van de berekende concentratie bij bijmenging van 120 (resp. 150) mg/l baggerspecie.

Tabel 1 Concentratieverandering (i.e. $C_t - C_0$, $\mu\text{g/l}$) metaal in opgeloste vorm tengevolge van het bijmengen van 120 mg/l reactief slib, bij verschillende aannamen voor belangrijke parameters. (- betekent concentratie verlaging)

$\mu\text{g/l}$	chfh	fl	cl	phh	phl	adsfel	adsfeh
Cr	1,40	2,34	1,61	0,99	3,22	1,40	1,40
Cd	0,22	0,27	0,38	0,10	1,19	0,35	0,02
Cu	17,1	20,3	22,2	10,5	34,3	27,9	2,0
Ni	0,46	0,92	2,88	-0,04	4,05	0,15	0,13
Pb	0,19	0,15	1,24	0,08	0,70	0,17	0,12
Zn	13,73	13,73	34,01	6,21	49,05	17,00	2,35
As	0,94	2,47	0,97	0,94	0,90	6,67	0,05

ch = CEC hoog; cl = CEC laag; fh = ijzer hoog; fl = ijzer laag; phh = pH hoog; phl = pH laag;
adsfel = lage stabiliteit ijzer adsorptiecomplex; adsfeh = hoge stabiliteit ijzer adsorptiecomplex

Tabel 2 Concentratieverandering (i.e. $C_i - C_0$, in $\mu\text{g/l}$) van metaal in opgeloste vorm tengevolge van het bijmengen van 150 mg/l reactief slib bij verschillende aannamen voor belangrijke parameters. (- betekent concentratie verlaging)

$\mu\text{g/l}$	chfh	fl	cl	phh	phl	adsfel	adsfeh
Cr	1,64	2,74	1,92	1,19	3,24	1,60	1,87
Cd	-0,08	0,30	-0,08	-0,03	-0,26	-0,28	-0,006
Cu	-1,71	23,9	-1,71	-1,09	-0,23	-2,54	-0,03
Ni	-4,24	1,05	-4,24	-2,41	-4,93	-7,22	0,25
Pb	-0,06	0,15	-0,06	0,00	-0,23	0,07	0,02
Zn	6,16	14,52	6,16	7,06	4,19	4,32	7,65
As	1,17	3,02	1,17	1,16	1,55	7,94	0,09

Tabel 3 Concentratie van metaal in opgeloste vorm tengevolge van het bijmengen van 120 mg/l reactief slib gedeeld door de uitgangskoncentratie (C/C_0) bij verschillende aannamen voor belangrijke parameters.

(-)	chfh	fl	cl	phh	phl	adsfel	adsfeh
Cr	7,1	11,3	8,0	7,6	6,3	7,2	7,1
Cd	3,6	4,0	5,3	4,0	5,6	2,2	4,9
Cu	10,3	11,9	12,7	9,4	14,5	11,2	9,1
Ni	1,1	1,2	1,7	1,0	1,6	1,0	1,3
Pb	2,7	2,4	13,0	3,0	3,5	2,3	7,4
Zn	9,3	9,2	21,4	9,5	14,5	5,8	17,8
As	1,7	3,0	1,7	1,7	1,7	2,5	1,6

ch = CEC hoog; cl = CEC laag; fh = ijzer hoog; fl = ijzer laag, phh = pH hoog; phl = pH laag;
adsfel = lage stabiliteit ijzeradsorptie complex; adsfeh = hoge stabiliteit ijzer adsorptiecomplex

Tabel 4 Concentratie van metaal in opgeloste vorm tengevolge van het bijmengen van 150 mg/l reactief slib gedeeld door de uitgangsconcentratie (C_i/C_0) bij verschillende aannamen voor belangrijke parameters.

(-)	chfh	fl	cl	phh	phl	adsfel	adsfeh
Cr	8,2	13	9,5	8,8	6,3	8,0	9,2
Cd	0,05	4,4	0,05	0,1	0,02	0,02	0,8
Cu	0,09	13,8	0,09	0,1	0,09	0,08	0,9
Ni	0,05	1,2	0,04	0,03	0,23	0,03	1,5
Pb	0,42	2,5	0,42	1,0	0,2	0,32	2,3
Zn	4,7	9,8	4,7	10,6	2,2	2,2	55,6
As	1,9	3,4	1,9	1,9	2,2	2,8	2,0

ch = CEC hoog; cl = CEC laag; fh = ijzer hoog; fl = ijzer laag, phh = pH hoog; phl = pH laag;
adsfel = lage stabiliteit ijzer adsorptiecomplex; adsfeh = hoge stabiliteit ijzer adsorptiecomplex

Het is duidelijk dat de berekende hoeveelheid opgelost metaal sterk afhangt van de aannamen die men doet om het model te draaien en de condities die daarvan het gevolg zijn (bijvoorbeeld zuurstof). Daarbij gaat het om verschillen tot meer dan een orde van grootte en niet om procenten.

Verdeling metalen over opgeloste en vaste fase

Tenslotte kan nog het een en ander gezegd worden over de verdeling van de metalen over de vaste en opgeloste fase in het water. Voor ieder metaal geldt dat in alle varianten evenveel *totaal metaal* aan het water wordt toegevoegd. Deze hoeveelheid wordt namelijk bepaald door de hoeveelheid bijgemengde baggerspecie. De verschillen in de diverse varianten worden dus bepaald door de verdeling van de vrijgekomen metalen over de opgeloste en de vaste fase.

De grote variatie van de opgeloste concentratie betekent dus ook een grote variatie in de vaste fase. Met uitzondering van een aantal uitschieters (vooral bij lage pH en lage sterkte van het ijzeradsorptiecomplex) is het gedeelte van het metaal dat zich in de vaste fase bevindt als volgt:

- Cu, Ni > 50%
- Cd, Zn en As > 70%
- Pb, Cr > 90 à 95 %

Voor alle metalen stijgt het percentage door het bijmengen van baggerslib.

4.3 Beoordeling

Om de resulterende concentraties enigszins te kunnen beoordelen kunnen ze worden vergeleken met streef en grenswaarden.

Tabel 5 Streefwaarden en Grenswaarden voor opgeloste metaalconcentraties volgens MILBOWA.

	streefwaarde (µg/l)	grenswaarde (µg/l)
Cr	0,5	2
Cd	0,01	0,06
Cu	1	1,3
Ni	7	7
Pb	0,2	1,3
Zn	2	7
As	4	8,6

5 Discussie

In deze studie is geprobeerd duidelijkheid te krijgen over de mogelijkheden om kwantitatief de emissies van zware metalen tijdens baggerwerken te berekenen. Het probleem dat hierbij optreedt is dat tijdens baggeractiviteiten een grote variatie in omstandigheden bestaat zowel in de ruimte als in de tijd. Van homogene menging is geen sprake, naast elkaar bestaan pakketten water met zeer verschillende gehalten aan droge stof. Bovendien veranderen deze condities snel door uitzakken van het slib en door mogelijk optredende fysisch chemische reacties.

Wanneer men zou proberen deze situatie te simuleren door middel van een computermodel dat gebaseerd is op tijd- en ruimtegebonden processen, dan is de nauwkeurigheid van de formuleringen voor deze processen bepalend voor de waarde van de uitkomsten. De informatie over de situatie tijdens het baggeren is volstrekt onvoldoende om zulke formuleringen op te stellen, laat staan om te controleren of de uitkomsten enige relatie tot de realiteit hebben. We hebben dus niet geprobeerd zo'n model te maken.

In plaats daarvan hebben we een model toegepast dat uitrekent wat de chemische eindsituatie in een systeem zal zijn in een gegeven situatie. Dit model berekent dus de samenstelling wanneer evenwicht is bereikt, maar kan niet zeggen hoe snel dit evenwicht tot stand komt. De toepassing van dit model is dus beperkt tot het vergroten van het inzicht in wat er maximaal te verwachten is.

We hebben dit model gebruikt om te verkennen welke parameters belangrijk zijn en welke concentraties er mogelijk kunnen ontstaan.

Dit is gedaan door voor belangrijke parameters hoge en lage waarden aan te nemen en het model de verdeling van de zware metalen over de diverse verschijningsvormen te laten berekenen.

Als belangrijkste conclusie komt naar voren dat de berekende opgeloste concentraties heel hoog en heel laag kunnen zijn, behalve voor arseen.

Hierbij gedragen de metalen zich heel verschillend. Voor de sulfide vormende metalen Cd, Cu, Ni, Pb en Zn, is vooral het ontstaan van zuurstofloosheid belangrijk. In zuurstofloze omstandigheden worden de sulfides niet geoxideerd en komen de als sulfide gebonden zware metalen dus niet vrij. De zware metalen die zijn vrijgekomen tijdens de overgang van zuurstofrijke naar zuurstofloze condities (ten gevolge van oxidatie van sulfide en ijzer) kunnen door de aanwezigheid van sulfide weer worden geprecipiteerd. De metaalsulfiden hebben een erg lage oplosbaarheid.

Chroom en Arseen vertonen niet de sterke afname van de opgeloste concentratie bij zuurstofloosheid.

5.1 Bepalende factoren voor het gedrag van zware metalen tijdens baggeren

Zolang geen zuurstofloosheid optreedt wordt de opgeloste concentratie bepaald door het adsorptie gedrag. De adsorptie vindt plaats aan geoxideerd ijzer en aan CEC. De aanwezige hoeveelheden van deze twee adsorbentia zijn daarom belangrijk. Maar ook de omstandigheden spelen een rol, m.n. via de pH en via de sterkte van het ijzer adsorptie complex.

De gevoeligheid voor deze parameters verschilt per metaal:

- Cr: zeer gevoelig voor hoeveelheid ijzer en pH, de sterkte van het complex doet nauwelijks ter zake, CEC speelt een kleine rol
- Cd: vooral de pH en de sterkte van het complex zijn belangrijk; CEC en Fe spelen ook een rol maar minder sterk
- Cu: Voor Cu geldt eigenlijk hetzelfde als voor Cd, maar de effecten zijn iets minder uitgesproken
- Ni: Ook voor Ni geldt dit, hier zijn de effecten nog iets minder sterk; CEC is iets belangrijker dan de hoeveelheid ijzer
- Pb: Voor lood speelt de pH een belangrijke rol; De adsorptie is sterk afhankelijk van de CEC; de hoeveelheid ijzer heeft weinig invloed, de sterkte van het complex is wel van belang
- Zn: Voor Zn spelen de pH en de CEC de hoofdrol; IJzer is minder belangrijk
- As: Arseen wordt volledig gestuurd door ijzer; CEC en pH hebben zo goed als geen invloed, maar de hoeveelheid ijzer en vooral de sterkte van het adsorptiecomplex bepalen hoeveel As oplost

De variaties in de condities zowel wat betreft de hoeveelheden ijzer en CEC als zuurstof, pH en complexsterkte zorgen voor enorme variaties in de opgeloste concentraties. Het effect van het wel of niet bereiken van zuurstofloosheid laat zich goed aflezen uit tabellen 3 en 4 waar de opgeloste concentraties bij respectievelijk 120 en 150 mg/l (het verschil tussen wel of niet zuurstofloos) gedeeld door de uitgangskoncentratie zijn gegeven. Voor koper betekent dit in CHFH variant (dus hoog CEC en hoog Fe) ruwweg 10* zoveel of 10* zo weinig opgelost koper als in de situatie zonder bijmenging van slib. Dit is twee ordes van grootte verschil! De oorzaak is het enorme verschil tussen adsorptie en precipitatie. Bij precipitatie met sulfide worden de opgeloste concentraties metaal veel lager dan in een situatie van evenwicht met een adsorbens. De aanwezigheid van adsorbentia als CEC en IJzer zorgen voor een vermindering van de hoeveelheid metaal die in oplossing gaat. Dat blijkt ook uit de niet evenredige toename van de opgeloste concentratie wanneer reactieve baggerspecie wordt bijgemengd. Echter, de concentratie opgelost metaal die in evenwicht is met een adsorbens ligt voor de sulfide vormende metalen factoren hoger dan de vrije concentratie onder anoxische condities, die bepaald wordt door precipitatie.

Uit het voorgaande blijkt dat voor de sulfide vormende metalen het al of niet bereiken van zuurstofloosheid doorslaggevend is. Wanneer dit het geval is dan nemen de uitgangskoncentraties opgelost metaal af. Voor de metalenproblematiek is dat gunstig, wat overigens niet wil zeggen dat er geen andere problemen verbonden zijn aan het ontstaan van zuurstofloosheid. Voor de metalen Cr en As is de vrije concentratie afhankelijk van het adsorptieproces. Bij As wordt dit uitsluitend bepaald door de hoeveelheid ijzer en vooral door de sterkte van het ijzeradsorptiecomplex. Er treden slechts relatief kleine verhogingen op van de vrije concentratie die bovendien onder de waterkwaliteitsnormen (MILBOWA streef- en grenswaarde) blijven. Alleen wanneer een lage sterkte van het adsorptiecomplex wordt aangenomen vindt overschrijding van de normen plaats.

Voor Cr is naast ijzer ook de pH belangrijk. Hier zijn echter de verhogingen die optreden ten gevolge van het bijmengen van baggerspecie (zie tabel 1 en 2) altijd veel hoger dan de streefwaarde en vaak groter dan de grenswaarde. Dat betekent dat alleen de toevoeging door het bijmengen van baggerspecie, onafhankelijk van welke concentratie er al in het water was, ruim voldoende is om de normen flink te overschrijden.

Dit zelfde geldt, met uitzondering van nikkel en in enkele gevallen lood, ook voor de sulfide vormende metalen wanneer geen zuurstofloosheid ontstaat.

Kortom, wanneer anoxisch bodemmateriaal gemengd wordt met oxisch water komt door een verschuiving van geprecipiteerde naar geadsorbeerde vorm, een hoeveelheid metaal in oplossing die al snel normoverschrijdend is. Alleen wanneer zuurstofloze condities aanwezig zijn zal de concentratie opgeloste metalen door sulfide vorming erg laag worden waarbij de concentratie in de waterkolom kan afnemen.

Het reactief gedeelte

Zuurstofloosheid wordt bij de gebruikte aannamen bereikt wanneer $> 120 \text{ mg/l}$ baggerspecie volledig reageert. Dat wil zeggen dat er voldoende zuurstof in de waterkolom aanwezig is om maximaal 120 mg/l baggerspecie volledig te oxideren.

De vraag is nu welk gedeelte van de baggerspecie die in het water komt, in werkelijkheid reactief is. Hoe groter gedeelte van de baggerspecie reactief is hoe groter de emissie is die bij een bepaalde vertroebeling optreedt. Pas wanneer zuurstofloosheid ontstaat gaat deze redenering niet meer op.

De tweede vraag is: Is de reactieve fractie voor ijzer en zware metalen even groot? Als deze gelijk is komen ijzer en zware metalen even snel vrij.

Wat betreft de laatste vraag kan het volgende gezegd worden. Zowel ijzer als zware metalen komen in de anoxische bodem voornamelijk als sulfide voor. Het vrijkomen van zowel ijzer als zware metalen wordt bepaald door de sulfideoxidatie. Dat zou ertoe leiden dat voor zware metalen en ijzer een gelijke verhouding bestaat tussen reactieve hoeveelheid en werkelijke hoeveelheid baggerspecie. Ijzersulfide is echter minder stabiel dan de zware metaalsulfiden en zou daardoor eerder geoxideerd kunnen worden dan de zware metaalsulfiden. Bovendien bestaat onder anoxische omstandigheden een behoorlijke opgeloste concentratie Fe(II) , in tegenstelling tot de zware metalen die een hele lage opgeloste concentratie hebben door de lage oplosbaarheid van de zware metaal sulfiden.

De reactieve fractie is dus voor ijzer groter dan voor de zware metalen.

Voor de vertaling van de berekeningsresultaten naar de praktijksituatie tijdens baggeren is dus de hamvraag: "hoe groot is de reactieve hoeveelheid slib". Uit de berekeningsresultaten blijkt dat dát de belangrijkste factor is zolang er geen zuurstofloosheid ontstaat.

De reactieve hoeveelheid slib bepaalt hoeveel verontreiniging er gemobiliseerd wordt (door oxidatie). Na de mobilisatie vindt herverdeling plaats over de geadsorbeerde en de opgeloste vorm.

Hierbij spelen een paar zaken door elkaar heen.

1. Het bij baggeren in de waterkolom gebrachte materiaal bevond zich grotendeels in anoxische omstandigheden.
2. De in de bodem aanwezige sulfidevormende zware metalen waren in deze anoxische bodem nagenoeg geheel vastgelegd in de vorm van sulfiden.
3. Door oxidatie worden sulfiden geoxideerd en komen metalen vrij.
4. Door oxidatie wordt anaeroob ijzer geoxideerd en precipiteert in de vorm van ijzer(hydr)oxide.
5. Het versgeprecipiteerde ijzer(hydr)oxide heeft een sterke adsorptie en een groot oppervlak en biedt daarmee een overmaat aan adsorptieplaatsen.

De mogelijkheden tot oxidatie van sulfiden bepalen dus hoeveel metaal vrijkomt in het water en de ijzerchemie bepaalt hoeveel daarvan vrij in oplossing blijft, waarbij de pH een belangrijke rol speelt.

De mogelijkheden tot oxidatie van sulfiden worden bepaald door de reactieve hoeveelheid en de snelheid van het oxidatieproces.

Voor het afschatten van de reactieve hoeveelheid moet worden afgeschat hoeveel van de aanwezige hoeveelheid sulfiden in contact komt met de omgeving. Dit is uiteraard afhankelijk van de deeltjesgrootte omdat alleen het oppervlak in contact komt met het water en van het gedeelte van de verontreiniging dat in die oppervlaktelaag aanwezig is.

De invloed van de deeltjesgrootte kan als volgt worden afgeschat. Zuiver als gedachten-experiment gaan we ervan uit dat een zuurstofmolecuul ($1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$ groot) in de tijd dat het deeltje in oxische omstandigheden verblijft, kan penetreren in deeltjes tot een bepaalde diepte. Voor het maken van een grove schatting nemen we achtereenvolgens voor deze diepte 20 nm en 200 nm. Dan kan het reactieve gedeelte van een deeltje worden berekend afhankelijk van de diameter van het deeltje.

Uitgaande van een bolvorm is het volume van het niet reactieve gedeelte van een deeltje (R is de straal in μm):

$$\frac{4}{3}\pi(R-0,01)^3$$

Dan kan berekend worden welk gedeelte van een deeltje niet reactief is, door te delen door het volume van het gehele deeltje:

$$\frac{4}{3}\pi(R-0,01)^3 / \frac{4}{3}\pi R^3 = (R-0,01)^3 / R^3$$

Het reactieve gedeelte van het deeltje is dan $1 - (R-0,01)^3/R^3$

Het reactieve gedeelte bij verschillende deeltjesdiameters is uitgerekend voor een penetratiediepte van 20 en 200 nm.

R (μm)	reactief gedeelte bij indringing 20 nm	reactief gedeelte bij indringing 200 nm
0,1	0,49	1,00
0,225	0,24	0,999
0,5	0,12	0,78
1	0,06	0,49

0,225 is de straal van een deeltje dat volgens definitie van vaste stof op de grens zit van wat als vaste stof wordt beschouwd ($0,45 \mu\text{m}$).

Gezien een normale bijdrage aan de korrelgrootteverdeling van 10 - 30 % voor de fractie $< 2 \mu\text{m}$ ($R = 1$), zou het in rekening brengen van het niet reactieve gedeelte een reductie van de reactieve hoeveelheid betekenen.

Wanneer de verontreiniging homogeen verdeeld is in ieder deeltje dan neemt de reactieve fractie snel af met toenemende diameter. Het is echter waarschijnlijk dat een groter gedeelte van de verontreiniging aan de buitenkant van de deeltjes zit dan binnenin, omdat de deeltjes niet uitsluitend nieuw gevormd worden door precipitatie uit een oplossing, maar tenminste gedeeltelijk als deeltje worden aangevoerd met bovenstrooms water en dan vervuild raken. Het reactieve gedeelte wordt daarmee groter.

Bovendien zijn niet alle deeltjes even vuil, in het algemeen. De kleinere deeltjes bevatten doorgaans relatief het meeste vervuiling. Ook dit maakt de reactieve hoeveelheid groter.

Een factor die de reactieve hoeveelheid kleiner maakt is de sulfideoxidatie snelheid. Het proces van sulfide oxidatie verloopt met een bepaalde snelheid. Dat betekent dat het gedeelte van de vervuiling dat in contact komt met zuurstof, met die bepaalde snelheid geoxideerd wordt. Hoeveel sulfide daadwerkelijk geoxideerd wordt is afhankelijk van de verblijftijd en de sulfide-oxidatiesnelheid. In de literatuur zijn enkele cijfers te vinden van de oxidatiesnelheid van waterstofsulfide (Millero et al., 1987). Zij vonden een halfwaardetijd voor H_2S -oxidatie van 50 ± 16 uur in water en 26 ± 9 uur in zeewater (25°C ; $\text{pH}=8$). Het is aannemelijk dat dit in ieder geval een bovenwaarde is voor de sulfideoxidatie van metaalsulfiden, omdat H_2S in oplossing is.

Gezien de verblijftijd tijdens baggeren van enkele uren in de waterkolom zal deze oxidatiesnelheid ook leiden tot een flinke reductie van de reactieve hoeveelheid.

Concluderend kunnen, *uiterst speculatief en heel grof*, de gevolgen voor de reactieve hoeveelheid worden gekwantificeerd:

- zuurstofindringing + verdeling vervuiling over deeltjesklassen + verdeling vervuiling binnen deeltjes:

Als we ervan uitgaan dat 80 % van de vervuiling in deeltjes kleiner dan $2 \mu\text{m}$ zit en dat daarin gemiddeld 60 % (bij een indringing van 20 nm) tot 90 % (bij een indringingsdiepte van 200 nm) in de voor zuurstof bereikbare zone zit, en we stellen dat de helft van de vervuiling aan de grotere deeltjes bereikbaar is voor zuurstof (10 % dus), dan is ongeveer $50 - 70 \% + 10 \% = 60 - 80 \%$ van de vervuiling beschikbaar voor oxidatie.

- sulfide-oxidatiesnelheid:

Als we er van uitgaan dat het materiaal slechts enkele uren in de waterkolom en dus in oxische condities verkeert, dan zal bij een halfwaardetijd van 26 uur, niet meer dan 10 % oxideren.

Totaal levert dit een geoxideerde hoeveelheid op van $0,1 * 0,6$ tot $0,8 = 0,06$ tot $0,08 *$ de in het water gebrachte hoeveelheid, afgerond maximaal 10 % .

Resumerend, zijn de volgende arbitraire aannamen gedaan om de reactieve hoeveelheid te berekenen:

- Indringingsdiepte van zuurstof in deeltjes.
- De deeltjes hebben een bolvorm.
- 80 % van de vervuiling zit in de deeltjesfractie $< 2 \mu\text{m}$.
- 60 - 90 % van de vervuiling in deeltjesfractie $< 2 \mu\text{m}$ is bereikbaar voor zuurstof.
- 50 % van de vervuiling in de deeltjesfractie $> 2 \mu\text{m}$ is bereikbaar voor zuurstof.
- de sulfideoxidatiesnelheid is zodanig dat gedurende het verblijf in de waterkolom niet meer dan 10 % van de bereikbare sulfiden geoxideerd wordt.

Er wordt met nadruk op gewezen dat, gezien de onzekerheid van de aannamen, de realiteitswaarde van de berekende reactieve hoeveelheid buitengewoon onzeker is.

De invloed van ijzer

Tegelijkertijd met de oxidatie van sulfiden vindt oxidatie van ijzer (II) plaats. Onder anoxische condities is er een aanzienlijke concentratie opgelost ijzer (II) aanwezig in het sediment (Förstner en Kersten, 1988). De oxidatie van ijzer is zeer snel, vooral in de eerste fase (Ahmad en Nye (1990). Zij vonden een halfwaarde tijd (de tijd waarin de helft van het reactieve ijzer reageert) voor het initiële oxidatieproces van 55 minuten.

Het met de oxidatie gepaard gaande proces van precipitatie is ook zeer snel (Hegeman, 1991). De precipitatie vindt (ook) plaats op de aanwezige deeltjes. Deze deeltjes worden voorzien van een coating waardoor de daarin opgesloten verontreiniging wordt afgesloten van de omgeving. Dit proces kan dus een verdere beperking betekenen van de mogelijkheden tot oxidatie van sulfiden.

Vers geprecipiteerd ijzer heeft een veel groter reactief adsorptieoppervlak dan oudere kristallen en bindt effectief vrije metaalionen (Förstner en Kersten, 1988).

Door de snelle initiële oxidatie van opgelost Fe(II) en de daarmee gepaard gaande snelle precipitatie loopt de vorming van adsorptieoppervlak voor op het vrijkomen van zware metalen.

5.2 Betekenis voor de Nederlandse situatie

Met de berekeningsresultaten en bovenstaande inschattingen voor de reactieve hoeveelheid baggerspecie kunnen we een grove schatting maken van mogelijke emissies in nederlandse situaties.

Dit is gedaan voor 3 lokaties:

- A. Een zoet water lokatie met vervuilde bodem en schoon water
- B. Een zoet water lokatie waarin de bodem vervuild is en het water ook.
- C. Een zout water lokatie waarin de bodem vervuild is.

Voor de bovenstaande inschattingen zijn we van het volgende uitgegaan:

- De toevoeging van bodemmateriaal aan de waterkolom bedraagt 50 mg/l.
- 10 % van deze toegevoegde hoeveelheid is reactief (zie 5-5); de reactieve hoeveelheid is dus 5 mg/l. De mobiliseerbare hoeveelheid zwaar metaal is dus de hoeveelheid zwaar metaal in 5 mg bodemmateriaal (per liter).
- Voor situatie A gaan we uit van 5 % ijzer in de bodem en een hoge CEC, met een hoge sterkte van het ijzeradsorptiecomplex (i.e. variant ADSFEH)
- Voor situatie B gebruiken we de resultaten van variant FVCHFH.
- Voor situatie C gaan we uit van variant SSCHFH.

De emissies worden bekeken voor de situatie tijdens het baggeren (enkele uren) en voor de situatie na verloop van enige tijd (ca. 1 maand).

Tijdens het baggeren

In tabel 6 wordt weergegeven hoe de vrijgekomen hoeveelheid zwaar metaal zich verdeelt over de opgeloste en de geadsorbeerde verschijningsvorm. Dit wordt uitgedrukt als percentage van de toevoeging aan de waterkolom.

Bovendien wordt aangegeven hoe groot de verandering van de opgeloste concentratie is ten opzichte van de uitgangskoncentratie, dwz de nieuwe opgeloste concentratie is ... * de uitgangskoncentratie.

Tabel 6 Emissie van zware metalen tijdens baggeren naar de waterkolom ten gevolge van een toevoeging van 50 mg/l bodemmateriaal met concentraties op signaleringswaarde niveau, waarvan 10% reactief; verdeling van gemobiliseerde hoeveelheid over opgeloste en geadsorbeerde verschijningsvorm en verhoging (of verlaging) van de beginconcentratie.

! N.B. de aannamen voor deze berekeningen zijn hoogst arbitrair!!

Emissie Tijdens baggeren	Cr	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	As
mobiliseerbaar (µg/l) ▶	3,0	0,15	2,0	0,50	3,52	12,9	0,49
A. (zoet water, vuile bodem, schoon water)							
% opgelost	3,1	0,9	6,4	1,1	0,3	1,2	0,7
% geadsorbeerd	96,9	99,1	93,6	98,9	99,7	98,8	99,3
verandering opgeloste concen- tratie (C_i/C_0)	1,41	1,22	1,51	1,01	1,47	2,07	1,4
B. (zoet water, vuile bodem, vuil water)							
% opgelost	0,5	-16,3	28,6	-311,1	-1,9	0,3	-62
% geadsorbeerd	99,5	116,3	71,4	411,1	101,9	99,7	162
verandering opgeloste concen- tratie (C_i/C_0)	1,007	0,97	1,03	0,96	0,94	1,02	0,98
C. (zout water, vuile bodem, schoon water)							
% opgelost	3,8	94,7	36,4	23,7	3,0	21,8	11,0
% geadsorbeerd	96,2	5,3	63,6	76,3	97,0	78,2	89,0
verandering opgeloste concen- tratie (C_i/C_0)	1,05	1,16	1,04	1,003	1,1	1,17	1,004

In situatie A. adsorbeert verreweg het grootste gedeelte van de mobiliseerbare verontreiniging. Cu heeft het hoogste percentage opgelost, nl 6 % . Toch betekent dit lage opgeloste percentage voor de meeste metalen een substantiële verhoging van de uitgangskoncentratie, behalve voor Ni en As. Voor Zn wordt de opgeloste concentratie verdubbeld.

In situatie B. waar het water een 10 * streefwaardekwaliteit heeft in de uitgangssituatie, wordt de opgeloste concentratie voor een aantal metalen lager als gevolg van adsorptie. Dit betekent dat de toegevoegde hoeveelheid zwaar metaal die door mobilisatie in het water komt, meer dan gecompenseerd wordt door adsorptie aan het bodemmateriaal en precipiterend ijzer. Alleen voor Cu blijft ruim een kwart van de toegevoegde hoeveelheid in oplossing. Vanwege de hoge uitgangskoncentratie vindt nauwelijks verhoging plaats van de opgeloste concentratie.

In zout water (situatie C.) ligt de zaak wat anders. Hier blijft een veel groter gedeelte van de gemobiliseerde hoeveelheid in oplossing. Met name voor Cd blijft de toevoeging bijna geheel in oplossing. Ook voor de andere metalen liggen de percentages aanzienlijk hoger dan in zoet water.
Echter door de hogere opgeloste concentraties in zout water bij dezelfde uitgangssituatie, blijft de toename van de uitgangskoncentratie beperkt tot maximaal 17 % voor Zn.

Ter vergelijking wordt in tabel 7 weergegeven welke emissies er optreden en hoe die zich verdelen over opgeloste en geadsorbeerde verschijningsvorm, wanneer de reactieve hoeveelheid slib 2* zo groot wordt aangenomen. Dat zou het gevolg kunnen zijn van een verdubbeling van de hoeveelheid bodemmateriaal in de waterkolom met dezelfde reactieve fractie (100 mg/l, waarvan 10 % reactief) of van een hogere sulfideoxidatiesnelheid, of van een grotere zuurstofpenetratie in deeltjes, etc..

Tabel 7 Emissie van zware metalen tijdens baggeren naar de waterkolom bij een verdubbeling van de reactieve hoeveelheid slib tov tabel 6 (dus 100 mg/l, waarvan 10% reactief); verdeling van gemobiliseerde hoeveelheid over opgeloste en geadsorbeerde verschijningsvorm en verhoging (of verlaging) van de beginconcentratie.
! N.B. de aannamen voor deze berekeningen zijn hoogst arbitrair!!

Emissie Tijdens baggeren	Cr	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	As
mobiliseerbaar (µg/l) ▶	6,0	0,30	4,0	1,0	7,04	25,8	0,98
A. (zoet water, vuile bodem, schoon water; ADSFEH)							
% opgelost	3,7	1,0	7,5	2,1	0,4	1,4	1,0
% geadsorbeerd	96,3	99,0	92,5	97,9	99,6	257	99,0
verandering opgeloste concen- tratie (C_i/C_0)	1,99	1,52	2,19	1,04	2,33	2,07	1,11
B. (zoet water, vuile bodem, vuil water; FVCHFH)							
% opgelost	0,6	-18,6	34,7	-375	-4,9	0,6	-55
% geadsorbeerd	99,4	118,6	65,3	475	104,9	99,4	155
verandering opgeloste concen- tratie (C_i/C_0)	1,02	0,94	1,07	0,92	0,68	0,99	0,96
C. (zout water, vuile bodem, schoon water; SSCHFH)							
% opgelost	4,5	96,6	40,8	29,6	5,3	26,6	14,5
% geadsorbeerd	95,5	3,4	59,2	70,4	94,7	73,4	85,5
verandering opgeloste concen- tratie (C_i/C_0)	2,02	1,60	2,23	2,06	1,98	1,04	1,12

Het is duidelijk dat bij een grotere reactieve fractie ook een hogere opgeloste concentratie ontstaat in de waterkolom, ook al gaat slechts een relatief klein gedeelte van de mobiliseerbare hoeveelheid in oplossing. In welke mate de opgeloste concentratie in de waterkolom hierdoor verhoogd wordt hangt sterk af van de uitgangskoncentratie. In de uitgewerkte voorbeelden is voor de meeste metalen de percentuele verhoging erg groot als het water schoon was en erg klein als het water vuil was.

Situatie na ongeveer een maand

Het materiaal dat in de waterkolom terecht komt ontsnapt aan het baggerproces en zal door bezinking weer op de bodem terecht komen, waar het samen met de andere verliezen de nieuwe toplaag vormt. Afhankelijk van de dikte van deze afdeklaag zal het materiaal aan zuurstof worden blootgesteld. In het algemeen kunnen we ervan uitgaan dat de hele van vertroebeling afkomstige toplaag, min of meer constant in oxische omstandigheden zal verkeren. Dit is een gevolg van zuurstofdiffusie in de bodem en van opwoeling ten gevolge van stroming, wind en scheepvaart. Er is wat dit betreft geen wezenlijk verschil tussen vertroebeling en mors. Voor beide geldt (kan gelden) dat er een verschuiving plaatsvindt van anoxische naar oxische condities. De morsfractie kan net als de vertroebeling zorgen voor nalevering als gevolg van de baggeractiviteiten, maar wordt volgens de in de begeleidingsgroep gemaakte afspraak buiten beschouwing gelaten.

De bescherming tegen mobilisatie die tijdens het baggeren ontstaat door de ijzerchemie, wordt zonder betekenis naarmate zuurstof verder in de deeltjes penetreert en ook de langzame oxidatieprocessen kunnen verlopen. Als gevolg van verdergaande oxidatie zal een steeds groter gedeelte van de zware metalen in de toplaag verschuiven van de sulfideprecipitaat-fase naar de opgeloste of geadsorbeerde fase.

Het gevaar van metalen in de geadsorbeerde fase is dat deze heel snel in oplossing kunnen gaan bij een verandering van omgevingscondities. Ad- en desorptieprocessen verlopen min of meer momentaan en zijn erg gevoelig voor de pH. Omdat in zoet water het overgrote gedeelte van een aanwezige hoeveelheid metaal in de vaste fase verkeert (geadsorbeerd of geprecipiteerd) kan mobilisatie van een relatief klein gedeelte van het metaal in de vaste fase al een erg grote verhoging van de opgeloste concentratie betekenen.

In theorie is de gehele aanwezige hoeveelheid metalen beschikbaar voor uitwisseling met de waterkolom en zal mobilisatie optreden totdat de concentraties in water en bodem met elkaar in evenwicht zijn.

Omdat in het algemeen saneringen worden verricht in watersystemen waarvan de waterkolom relatief schoon is (als gevolg van saneringen van bronnen) ten opzichte van de waterbodem, zal verschuiving naar evenwicht betekenen dat een aanzienlijk gedeelte van de aanwezige metalen in de waterkolom terecht komt.

Voor het berekenen van de mobilisatie van metalen op deze tijdschaal zijn goede modellen (bijvoorbeeld IMPAQT) beschikbaar. In het kader van deze studie zijn deze niet toegepast.

5.3 Rekenmodel en veldmetingen

Het berekenen van emissies van zware metalen tijdens baggeractiviteiten wordt vooralsnog sterk bepaald door de aannamen die men moet doen om een berekening uit te kunnen voeren. In deze studie is bekeken welke berekeningen moeten worden uitgevoerd om de emissies te kwantificeren. Uit de toepassing op een drietal voorbeeldsituaties blijkt dat de berekeningen kunnen worden uitgevoerd, maar dat een groot aantal aannamen noodzakelijk is.

Die aannamen liggen met name op het vlak van de menging van bodemmateriaal met oppervlakte water en de chemische condities die daarvan het gevolg zijn. Omdat deze condities tijdens baggeractiviteiten nauwelijks gemeten zijn, is gekeken naar de gevolgen voor de emissies wanneer hoge en lage waarden voor deze condities worden aangenomen. Hieruit konden de belangrijkste factoren voor specifieke metalen worden geïdentificeerd.

Het rekenwerk zelf leverde geen problemen op wanneer de aannamen voor de belangrijke parameters waren gedaan.

De conclusie kan dan ook worden getrokken dat het maken van een rekenmodel voor de kwantificering van emissies van zware metalen tijdens baggerwerken goed mogelijk is, maar dat de waarde van de resultaten sterk afhankelijk is van informatie over wat zich in praktijk-situaties tijdens baggeractiviteiten afspeelt. Naar het zich laat aanzien kan belangrijke informatie zonder grote problemen worden verkregen door middel van veldmetingen. Het gaat daarbij in eerste instantie om metingen van zuurstofconcentratie, redoxpotentiaal, pH, en CEC. Een aantal metingen in praktijksituaties van de ontwikkeling van bovengenoemde parameters in de tijd en de optredende variaties binnen het te baggeren systeem zal naar verwachting voldoende informatie opleveren om de bandbreedte van de berekeningsresultaten flink terug te brengen.

Daarnaast is nauwkeurige informatie nodig over de vervuiling in de uitgangssituatie, zowel in de waterkolom als in de bodem. Het verdient aanbeveling om tijdens veldmetingen tevens de ontwikkeling in de concentraties van zware metalen en hun verdeling over de opgeloste en geadsorbeerde vorm te meten. Deze metingen zijn echter technisch ingewikkeld en kunnen alleen betrouwbaar worden uitgevoerd door onderzoekers met ervaring in de hiervoor benodigde monstertechniek. Zulke resultaten zouden echter zeer waardevol zijn voor het inschatten van de waarde van de resultaten van een rekenmodel.

De ontwikkeling van een rekenmodel komt in hoofdzaak neer op het ontwikkelen van methoden om met lokatiespecifieke informatie zo goed mogelijke schattingen te doen voor de aannamen die nodig zijn om een chemisch model te draaien. Ook een uitvoerroutine om de berekeningsresultaten in een bruikbare vorm te brengen moet worden ontwikkeld, alsmede de benodigde koppelingen met het chemische model. De in deze studie gevolgde werkwijze is een bruikbare basis voor deze ontwikkelingen. Het gebruikte chemische model (CHARON) rekent voldoende snel voor toepassing in zo'n instrument.

6 Conclusies en aanbevelingen

Algemeen

- Het poriewater is een te verwaarlozen term voor de afschatting van de mobilisatie van zware metalen bij baggeren.
- Het gedrag van kwik is onvoldoende bekend om berekeningen uit te kunnen voeren. Aanbevolen wordt om voor kwik een aparte evaluatie uit te voeren voor projecten waarin sprake is van kwikvervuiling.

Conclusies m.b.t. rekenresultaten

- De berekende waarden voor de opgeloste concentraties tijdens baggeren worden zeer sterk bepaald door aannamen waarvan de werkelijkheidswaarde onbekend is. Binnen realistische grenzen voor de aannamen kunnen variaties in de opgeloste concentraties van factoren tot meer dan een orde van grootte worden gecreëerd.
- Het mengen van anoxisch baggerslib met zuurstofrijk water leidt tot mobilisatie van zware metalen.
- Adsorptie aan ijzerhydroxide en CEC zorgt bij bijmenging van baggerslib voor een minder dan evenredige toename van de opgeloste concentraties tijdens baggeren.
- De bepalende factoren voor de verdeling over opgeloste en geadsorbeerde verschijningsvorm zijn voor de verschillende metalen niet gelijk. In het algemeen spelen in oxische omstandigheden, vooral de sterkte van het ijzeradsorptiecomplex en de pH een hoofdrol.
- Wanneer in het water zuurstofloze condities ontstaan, wordt de opgeloste concentratie van de sulfide vormende metalen door de precipitatie van metaalsulfiden verlaagd tot ver onder de opgeloste concentratie in de uitgangssituatie die bepaald wordt door adsorptie. De hoeveelheid reactief slib die geoxideerd moet worden om zuurstofloosheid te bereiken is echter zo groot dat aanzienlijke mobilisatie samengaat met de precipitatie. Alleen wanneer het waterpakket intact blijft zou de precipitatie de mobilisatie weer teniet kunnen doen.
- Bij baggeren van slib met signaleringswaarde kwaliteit kan de mobilisatie leiden tot aanzienlijke overschrijding van de MILBOWA normen (streef- en grenswaarden) voor opgeloste metalen, afhankelijk van aannamen m.b.t. de reactieve fractie van het slib.
- De grootte van de reactieve fractie van het bijgemengde slib is moeilijk in te schatten en vereist lokatiespecifieke gegevens. De grootte van deze fractie is een belangrijke factor in de afschatting welke opgeloste concentraties kunnen ontstaan. Op grond van arbitraire en hoogst onzekere aannamen werd een reactieve fractie van ca 10 % berekend voor de situatie tijdens baggeren (enkele uren). De aanname voor de oxidatiesnelheid speelt daarin een belangrijke rol.
- Grove schattingen voor drie nederlandse situaties geven het volgende aan voor de situatie tijdens baggeren:
 - in het geval van zoet water met een bodem op signaleringswaarde en streefwaarde waterkwaliteit, gaat een relatief klein gedeelte van de zware metalen in de vertroebeling in oplossing. Deze mobilisatie betekent echter wel een substantiële verhoging van de opgeloste concentratie (m.n. voor Zn, Cu, Pb en Cr).
 - In het geval van zoete waterbodem met vervuild water vindt een kleine verhoging of verlaging van de opgeloste concentratie plaats. Verlaging kan optreden wanneer de mobilisatie van metalen meer dan gecompenseerd wordt door adsorptieprocessen.

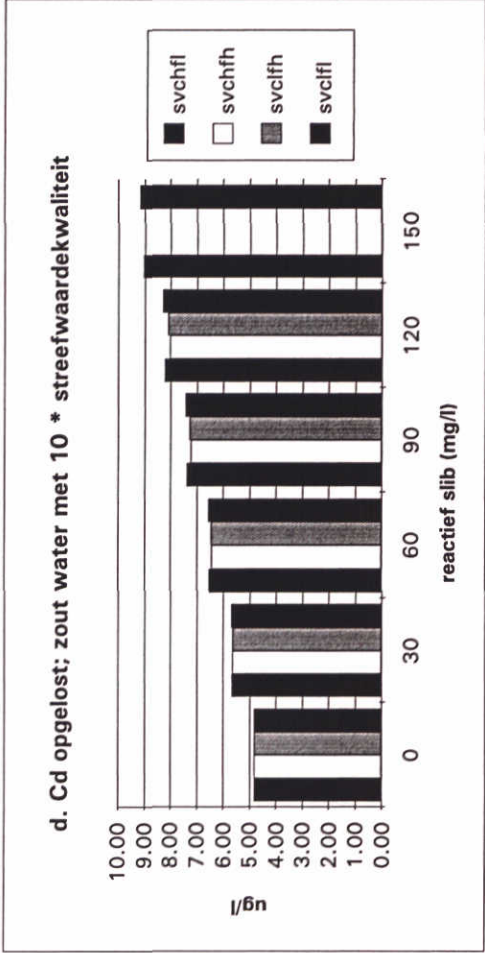
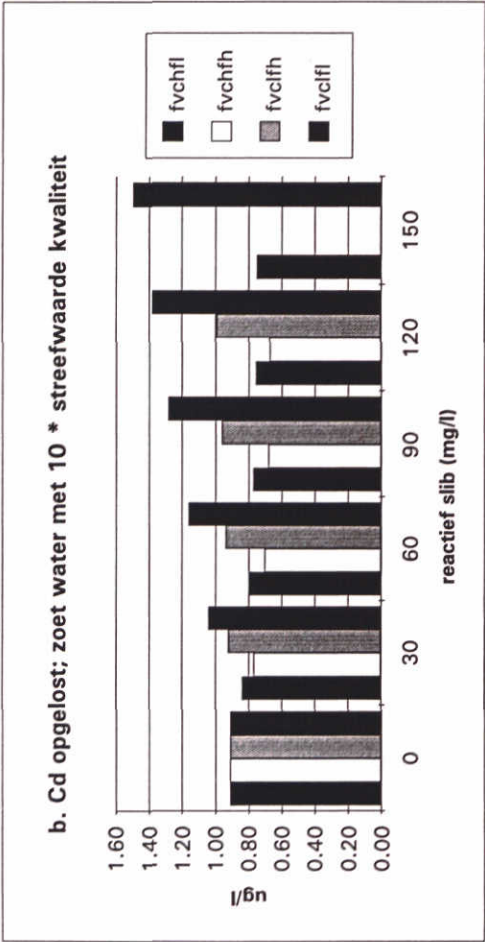
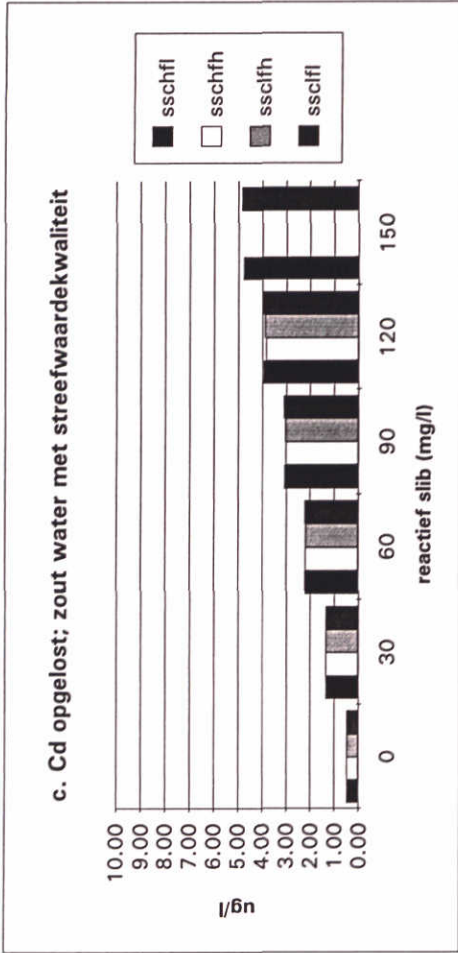
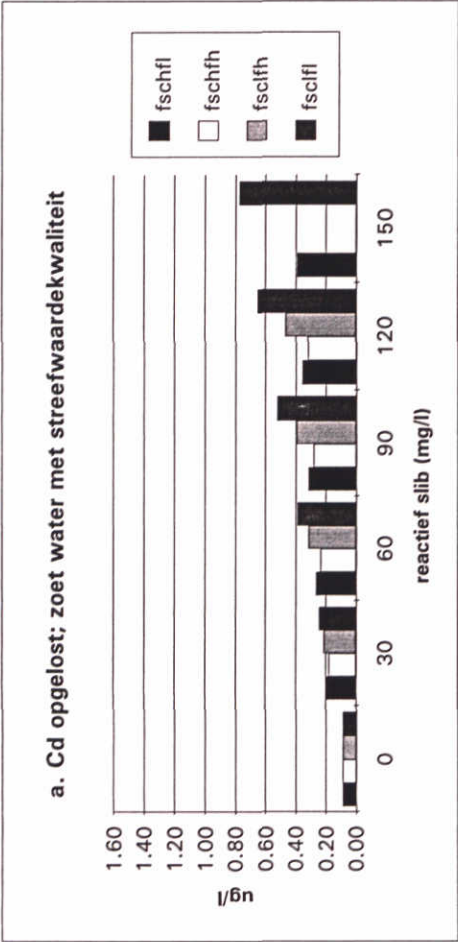
- In zout water kan een aanzienlijk deel van de bijgemengde hoeveelheid baggerspecie vrij in oplossing komen. Ten opzichte van de in deze omstandigheden reeds hoge uitgangskonzentratie betekent dit echter een relatief geringe verhoging.
- Gedurende een periode van een maand na de baggeractiviteiten kan, in principe, de gehele hoeveelheid zware metalen in de verliesfractie, die bestaat uit mors en gesedimenteerde vertroebeling, door oxidatie gemobiliseerd worden. Hierdoor ontstaat een verschuiving van geprecipiteerde zware metaal sulfiden naar geadsorbeerde zware metalen. Er zal een nieuw evenwicht worden ingesteld tussen de nieuwe toplaag van de bodem en het water. Wanneer de verliesfracties vuiler zijn dan het sediment vóór het baggeren zal emissie naar de waterkolom optreden. Deze emissies uit de nieuwe toplaag kunnen berekend worden met bestaande modellen.
- Voor het beperken van emissies van zware metalen is, in stilstaand water, het voorkomen van verliezen belangrijker dan het beperken van (kortdurende) vertroebeling.

Conclusies en aanbevelingen m.b.t. een rekeninstrument

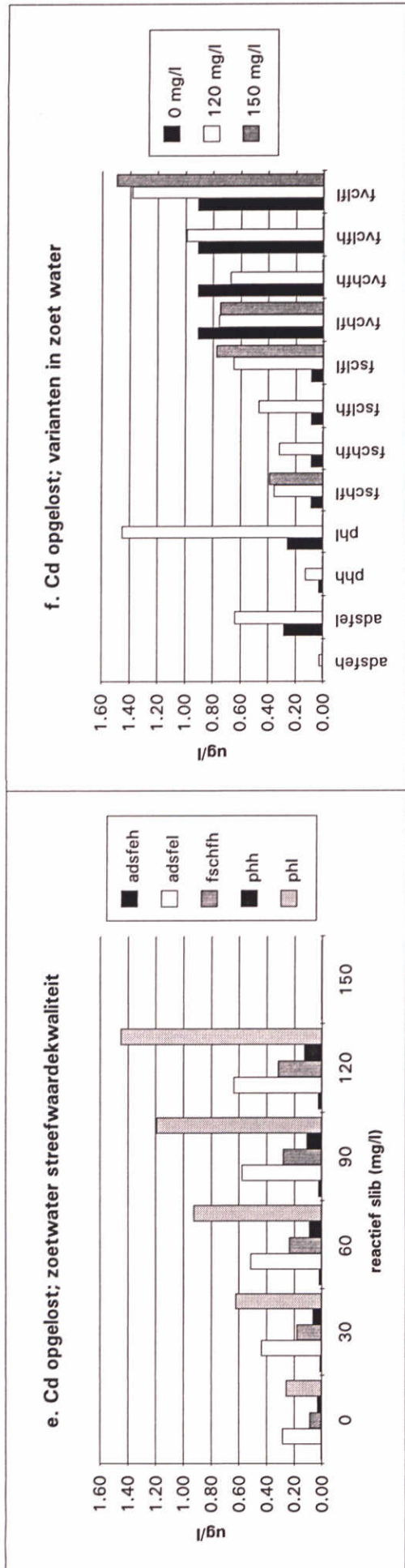
- Het is mogelijk een rekeninstrument te maken waarmee emissies van zware metalen kunnen worden berekend. Gezien de grote bandbreedte van de resultaten o.a. ten gevolge van onduidelijkheid over de omgevingscondities tijdens baggeractiviteiten, zal zo'n instrument vooralsnog vooral waarde hebben bij de vergelijking van verschillende methoden van uitvoering. Naarmate beter inzicht ontstaat in de condities in praktijksituaties zal de bandbreedte kleiner worden.
- Voor het verbeteren van de inschattingen is allereerst het verzamelen van relevante gegevens in praktijksituaties nodig. Het wordt aanbevolen om in een aantal veldmetingen in praktijksituaties vast te stellen hoe met name pH, zuurstofconcentratie, redoxpotentiaal en, indien mogelijk, concentraties van metalen in opgeloste en vaste fase verlopen. Inzicht in het verloop van deze parameters in de tijd in relatie tot het gedrag van de vertroebeling, zal leiden tot een betere kennis van de praktijksituaties en tot een nauwkeuriger bepaling van de benodigde aannames voor het rekenwerk.
- Een tweede benodigde ontwikkeling voor verbetering van de resultaten is het ontwikkelen van mogelijkheden om een betere inschatting van de reactieve fractie te maken met locatiespecifieke gegevens.
- De in deze studie gebruikte opzet is geschikt als basis voor een rekeninstrument. Dit zou moeten bestaan uit een chemisch model (bijvoorbeeld CHARON) gekoppeld aan geschikte te ontwikkelen voor- en nabewerkings-programmatuur.
- Met behulp van meetresultaten uit de praktijk en verbeterde mogelijkheden voor het maken van de schattingen van de benodigde aannames (m.n. het kunnen gebruiken van lokatiespecifieke informatie uit vooronderzoek), kan naar verwachting een grote reductie van de bandbreedte van de berekeningsresultaten worden bereikt.
- Het belang van een instrument voor berekening van de emissies van zware metalen tijdens baggeren is vooral gelegen in het zo nauwkeurig mogelijk en in samenhang met lokale gegevens berekenen van de consequenties van verschillende werkmethoden. De resultaten kunnen richting geven aan de inhoud van monitoring programma's. Bovendien kan zo'n instrument gebruikt worden bij het inschatten van te verwachten kwaliteit van de opgeleverde bodem.

7 Literatuur

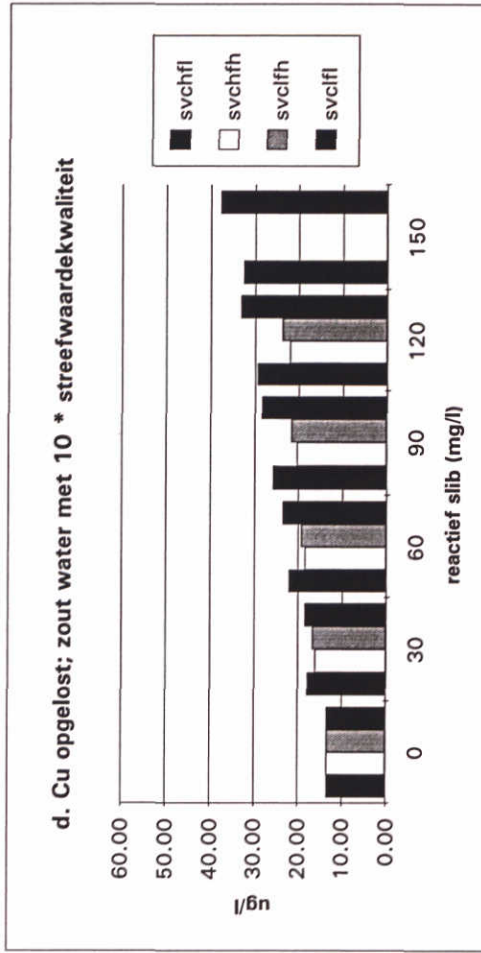
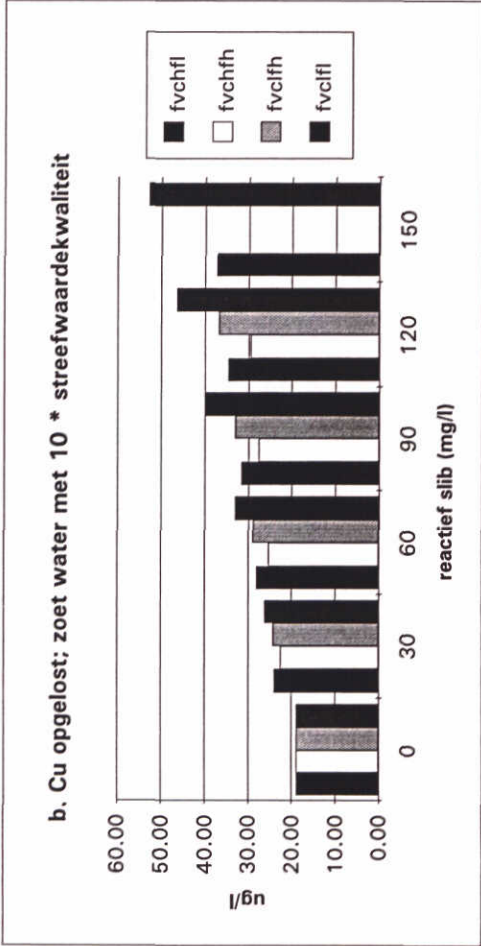
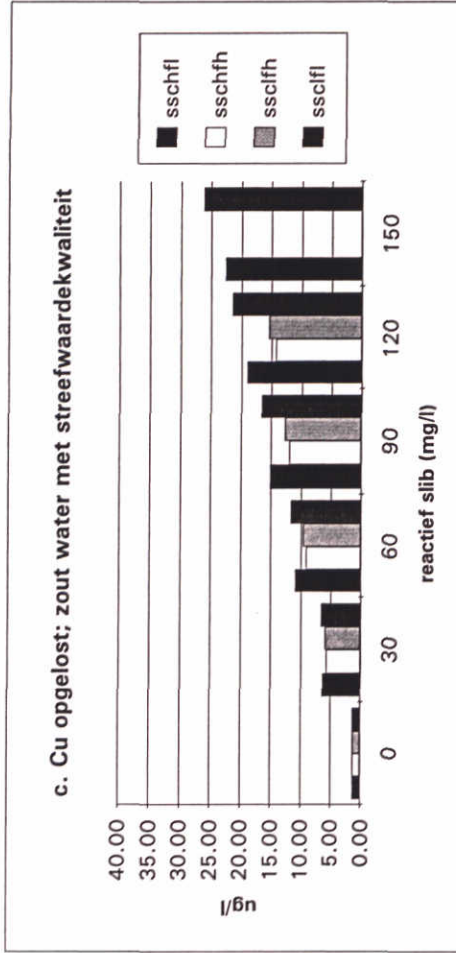
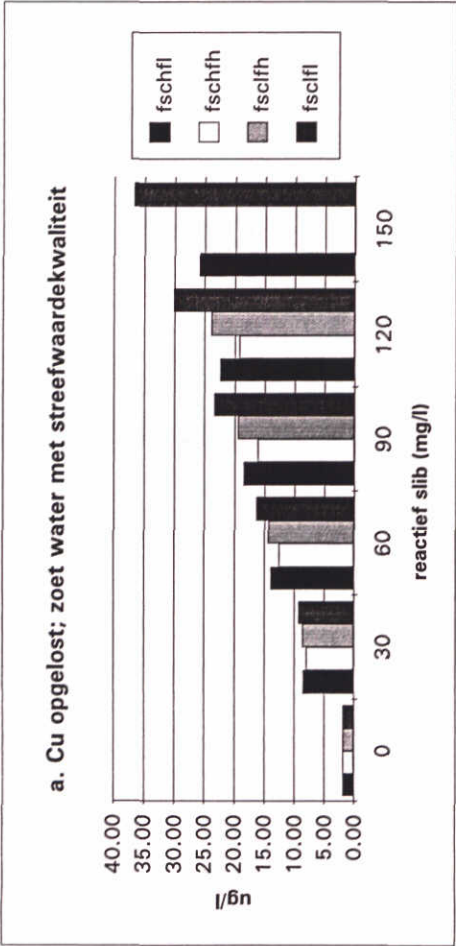
- Ahmad A. and Nye P. (1990) Coupled diffusion and oxidation of ferrous iron in soils. I. Kinetics of oxygenation of ferrous iron in soil suspension. *J. Soil Science* 41, 395 - 409.
- Förstner U. and Kersten M. (1988) Assessment of metal mobility in dredged material and mine waste by pore water chemistry and solid speciation.
In: Salomons W. and Förstner U. (eds) *Chemistry and biology of solid waste*. Springer Verlag; pp. 214-237.
- Goossens H. en Zwolsman G. (1993) Milieu Effecten Baggeren - Ecologische Effecten; Gedrag van zware metalen en organische microverontreinigingen tijdens baggerwerken PG-MEB 93-34, Waterloopkundig Laboratorium T 1085.
- Hegeman W. (1991) Scavenging of dissolved Zn and Cu by resuspended harbour sludge in oxic seawater. Voortgangsrapportage DGW project DGW-996.
- Millero F., Hubinger S., Fernandez M. and Garnett S. (1987) Oxidation of H_2S in seawater as a function of temperature, pH, and Ionic strength. *Environ. Sci. Technol.* 21, 439-443.



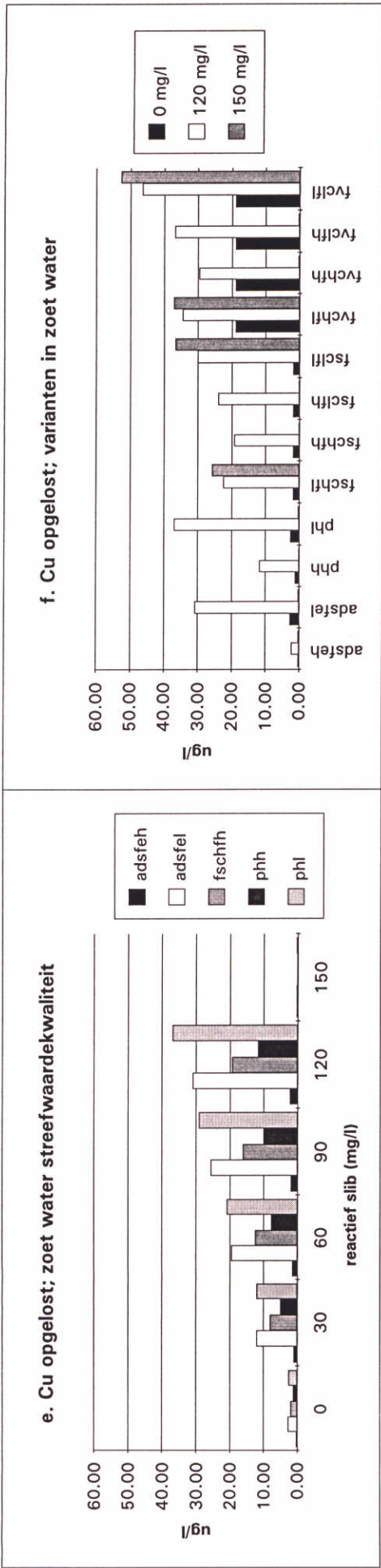
Figuur 3 a, b, c en d. Opgelost Cadmium concentraties bij verschillende aannamen:
ch en cl = CEC hoog en laag
fh en fl = ijzer hoog en laag
streefwaarde Cadmium opgelost 0,01 µg/l
grenswaarde Cadmium opgelost 0,06 µg/l



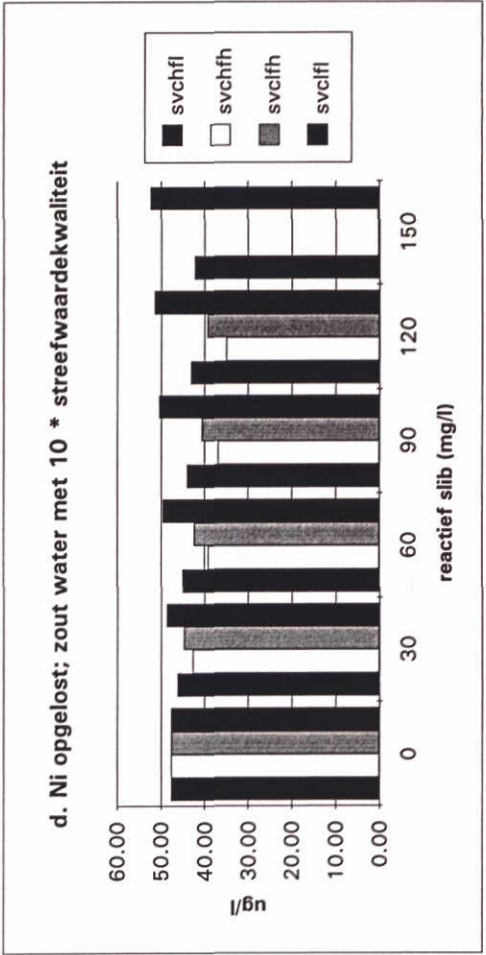
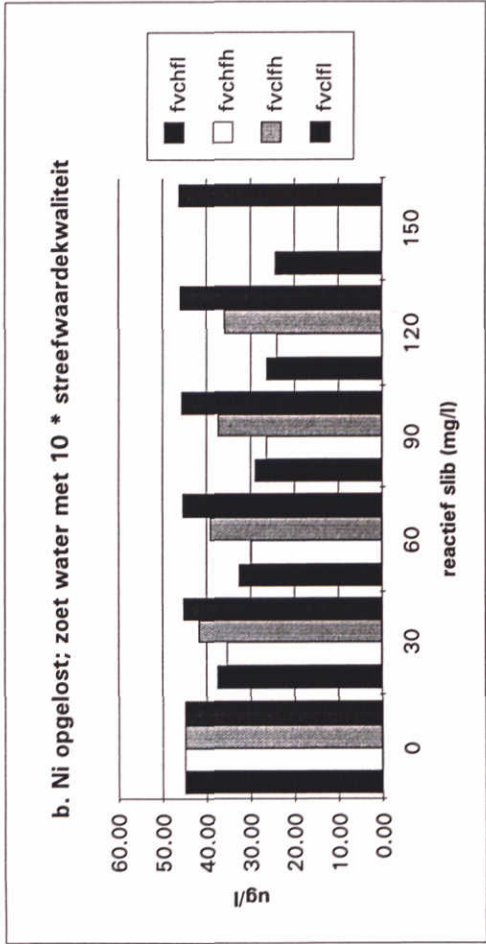
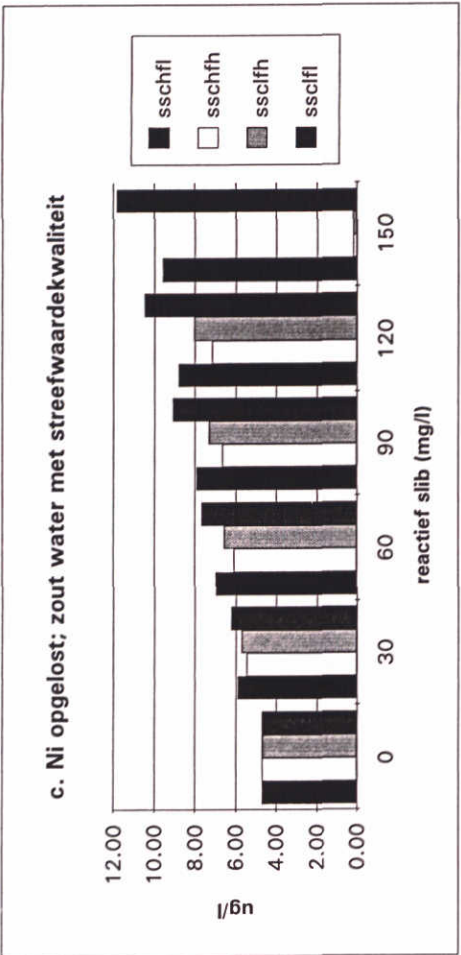
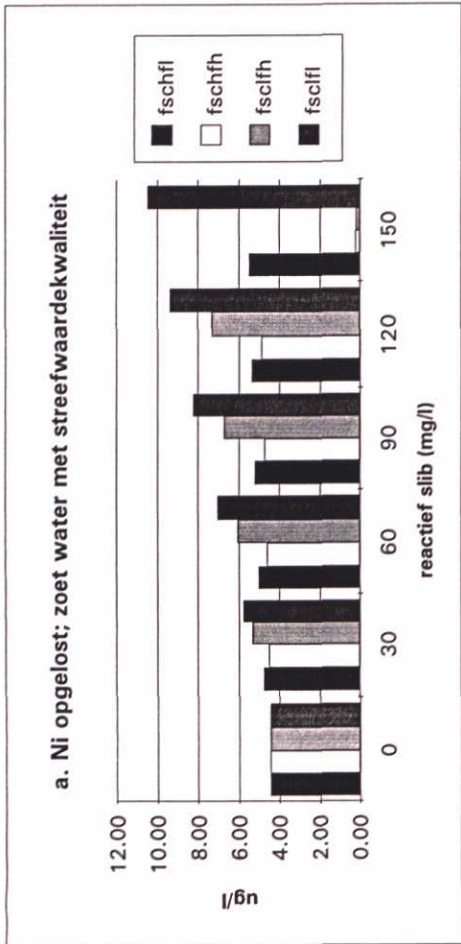
Figuur 3. e en f. Opgelost Cadmium concentraties in verschillende varianten voor zoet water



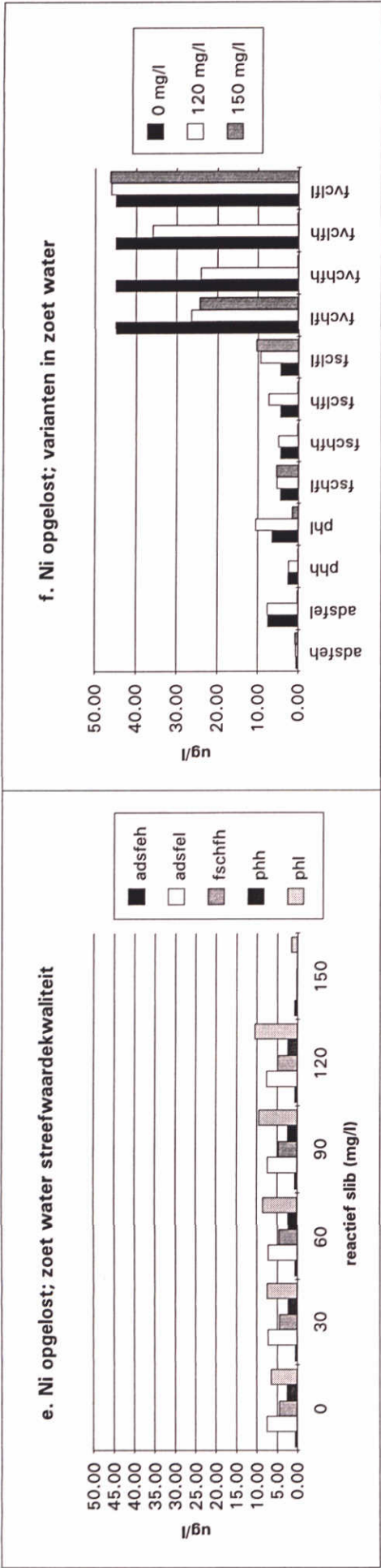
Figuur 4. a,b, c en d. Opgelost koper concentraties bij verschillende aannamen
ch en cl = CEC hoog en laag
fh en fl = ijzer hoog en laag
streefwaarde Koper opgelost 1 µg/l
grenswaarde Koper opgelost 1,3 µg/l



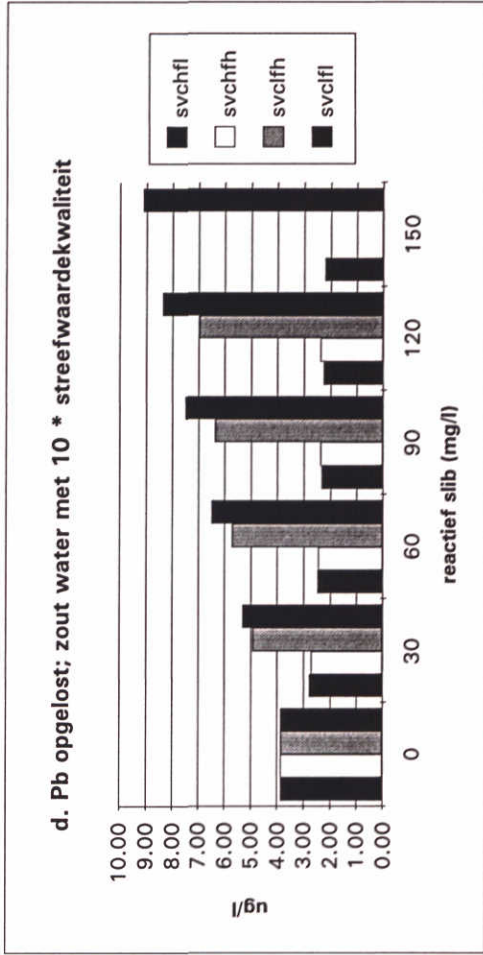
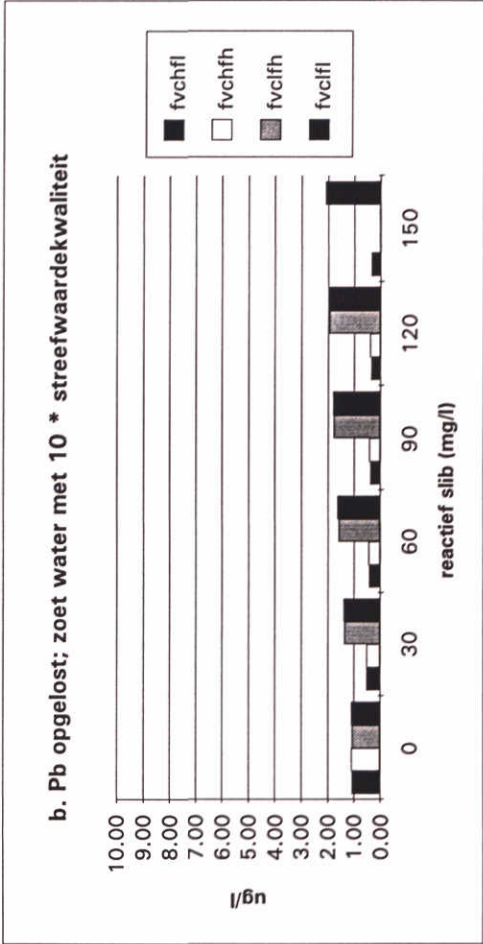
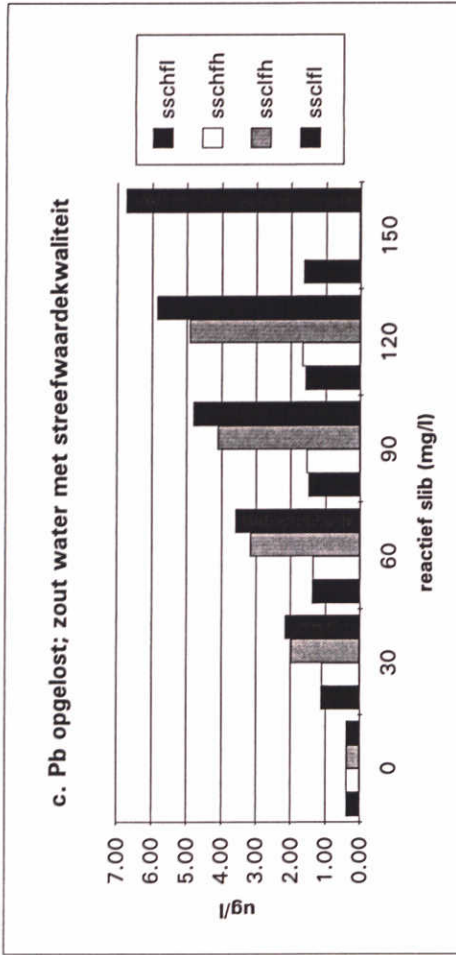
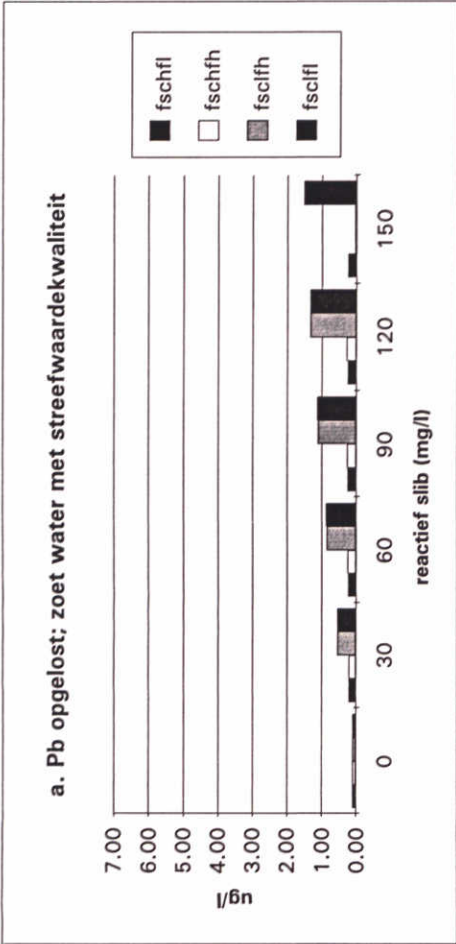
Figuur 4. e en f. Opgelost Koper concentraties in verschillende varianten voor zoet water.
adsfeh en adsfel = adsorptie sterk en zwak
phh en phl = pH hoog en laag
streefwaarde Koper opgelost 1 ug/l
grenswaarde Koper opgelost 1,3 ug/l



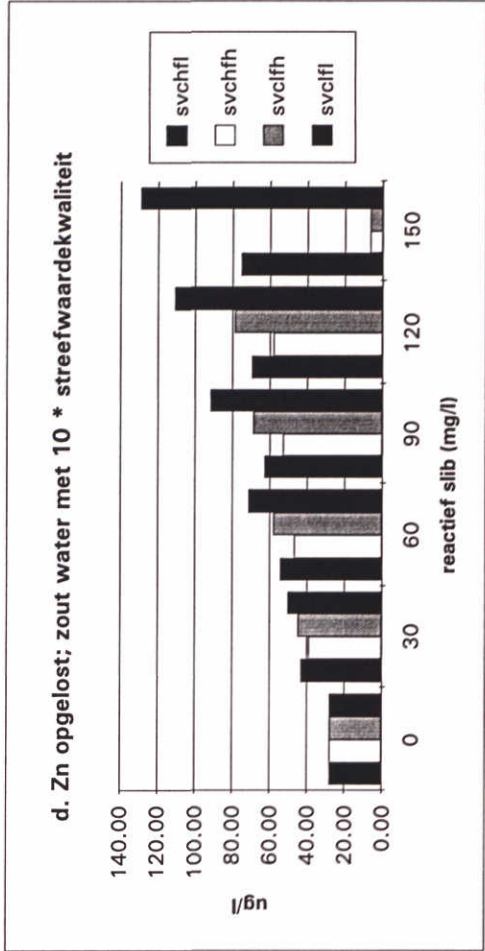
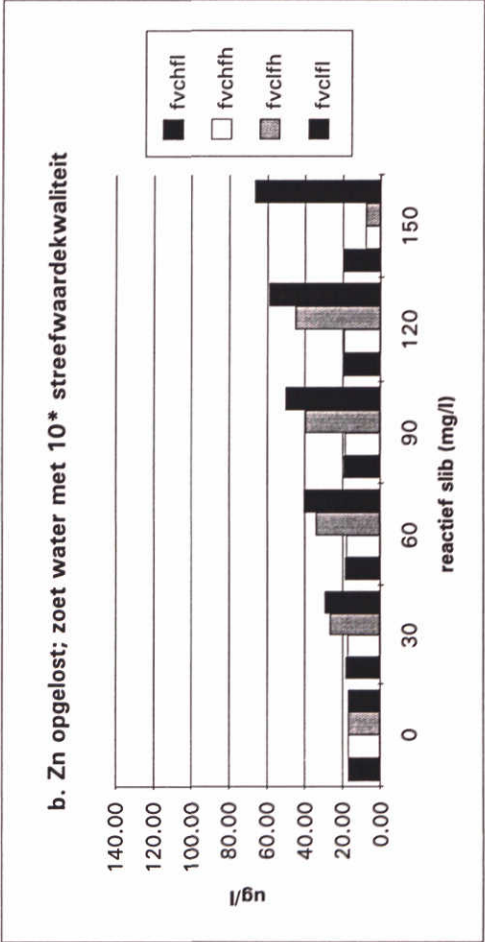
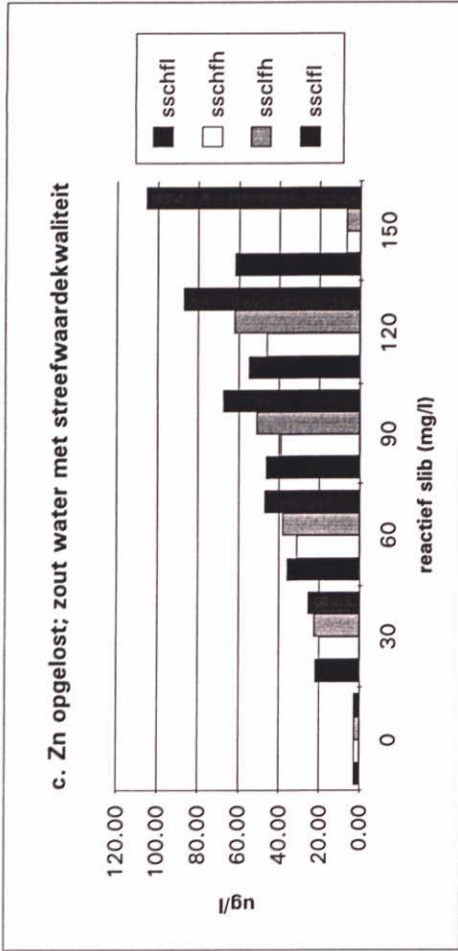
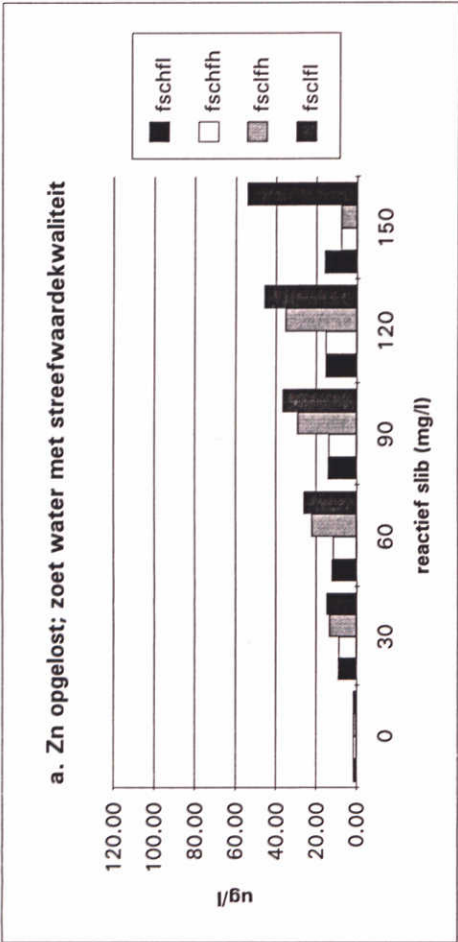
Figuur 5. a, b, c en d. Opgelost Nikkel concentraties vijf verschillende aannamen:
ch en cl = CEC hoog en laag
fh en fl = ijzer hoog en laag
streefwaarde Nikkel opgelost 7 ug/l
grenswaarde Nikkel opgelost 7 ug/l



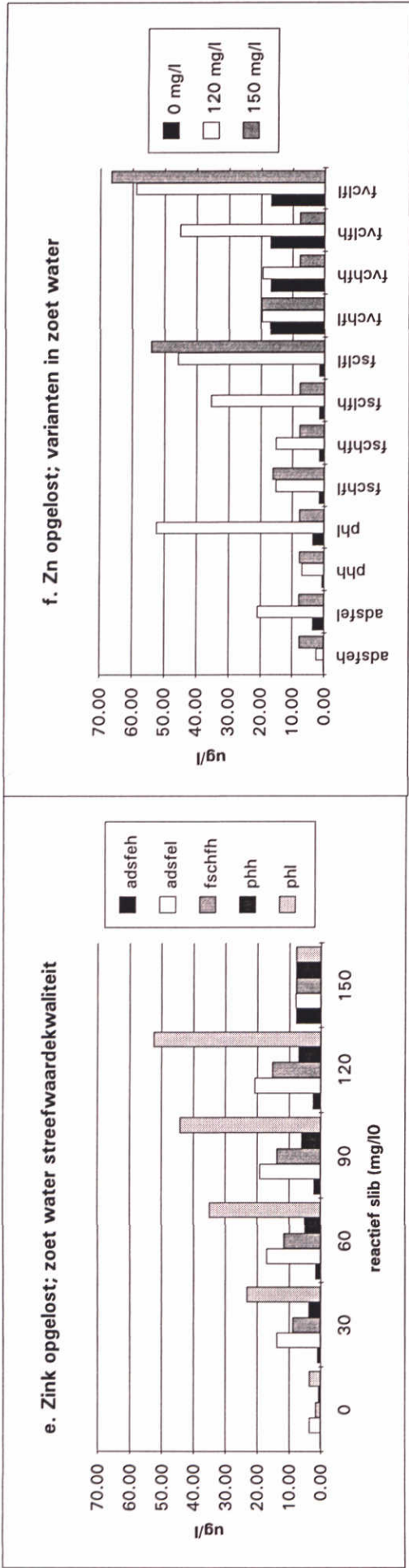
Figuur 5. e en f. Opgelost Nikkel concentraties in verschillende varianten voor zoet water:
adsfeh en adsfel = adsorptie hoog en laag
streefwaarde Nikkel opgelost 7 ug/l
grenswaarde Nikkel opgelost 7 ug/l

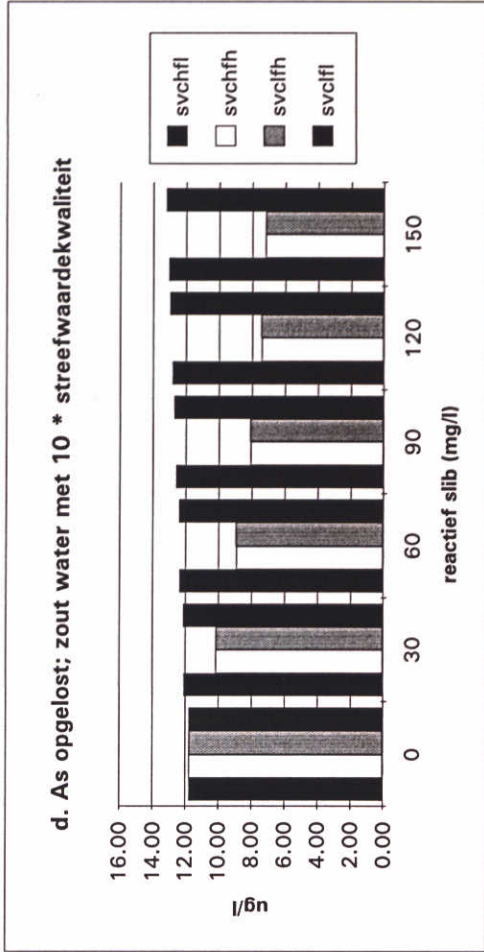
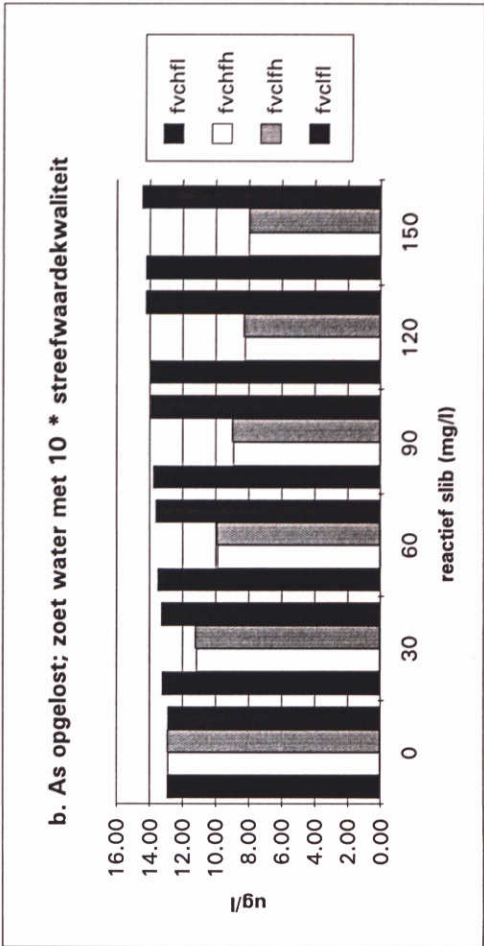
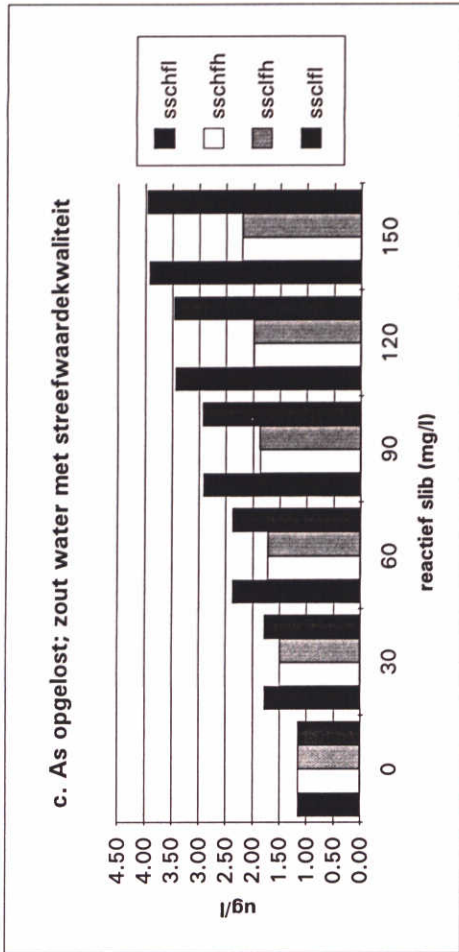
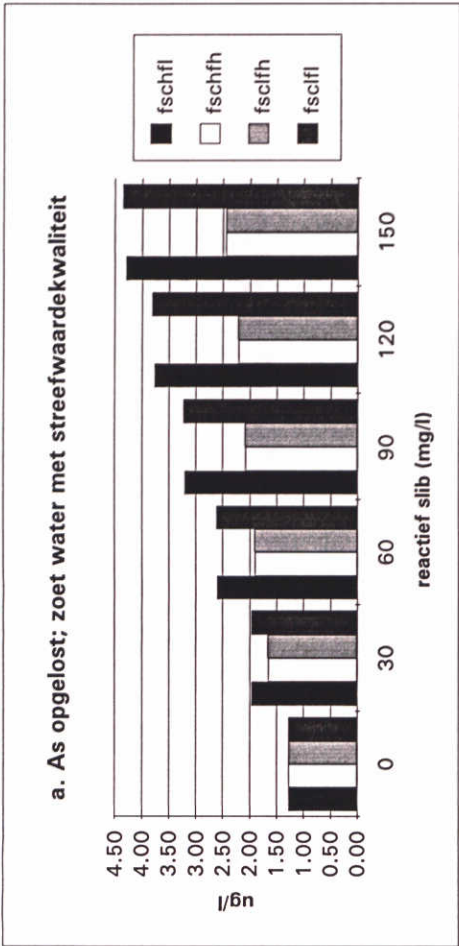


Figuur 6. a, b, c en d. Opgelost Lood concentraties bij verschillende aannamen:
ch en cl = CEC hoog en laag
fh en fl = ijzer hoog en laag
streefwaarde Lood opgelost 0,2 µg/l
grenswaarde Lood opgelost 1,3 µg/l

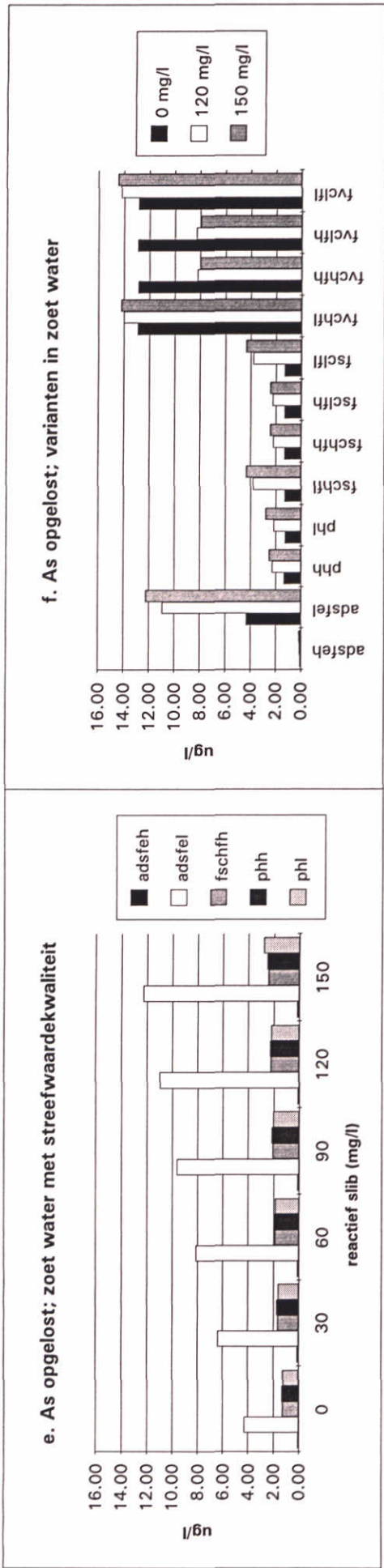


Figuur 7. a, b, c en d. Opgelost Zink concentraties bij verschillende aannamen:
ch en cl = CEC hoog en laag
fh en fl = ijzer hoog en laag
streefwaarde Zink opgelost 2 µg/l
grenswaarde Zink opgelost 7 µg/l





Figuur 8. a, b, c en d. Opgelost Arseen concentraties in verschillende varianten voor zoet water. adsfel en adsfel = adsorptie sterk en zwak ph en phl = pH hoog en laag streefwaarde Arseen opgelost 4 ug/l genswaarde Arseen opgelost 8,6 ug/l



Figuur 8. e en f. Opgelost Arseen concentraties in verschillende varianten voor zoet water
adsfeh en adsfel = adsorptie sterk en zwak
streefwaarde Arseen opgelost 4 ug/l
grenswaarde Arseen opgelost 8,6 ug/l



hoofdkantoor
Rotterdamseweg 185
postbus 177
2600 MH Delft
telefoon (015) 56 93 53
telefax (015) 61 96 74
telex 38176 hydel-nl

locatie 'De Voorst'
Voorsterweg 28, Marknesse
postbus 152
8300 AD Emmeloord
telefoon (05274) 29 22
telefax (05274) 35 73
telex 42290 hylvo-nl

