

NOTA 1471

november 1983

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding  
Wageningen

**ALTERRA**  
Wageningen Universiteit & Research centre  
Omgevingswetenschappen  
Centrum Water & Klimaat  
Team Integraal Waterbeheer

RETENTIE- EN AFBRAAKPROCESSEN IN DE BODEM

dr. J. Hoeks

Voordracht gehouden in het kader van de PAO-cursus 'Interimwet  
Bodemsanering vanwege bodemverontreiniging', Delft, november 1983

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatie-  
middelen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een  
eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende  
discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen  
de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek  
nog niet is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut  
in aanmerking

I N H O U D

	Blz.
1. INLEIDING	1
2. ADSORPTIEVERSCHIJNSELEN	2
3. IONENOMWISSELING	4
4. OPLOSBAARHEIDSEVENWICHTEN	7
5. COMPLEXVORMING	9
6. OXYDATIE-REDUCTIE REACTIES	11
7. AFBRAAKPROCESSEN	12
8. KWANTIFICERING VAN RETENTIE- EN AFBRAAKPROCESSEN	13
9. CONCLUSIES	16
10. LITERATUUR	16

**ALTERRA**  
Wageningen Universiteit & Research centre  
Omgevingswetenschappen  
Centrum Water & Klimaat  
*Team Integraal Waterbeheer*

## 1. INLEIDING

De bodem is een poreus medium waarin doorgaans drie verschillende fasen zijn te onderscheiden: een vaste fase, een vloeibare fase en een gasvormige fase. In elk van deze fasen kunnen meerdere chemische componenten voorkomen. De vaste fase kan bijvoorbeeld bestaan uit kwartsdeeltjes, kleimineralen, humus, carbonaten en oxyden. De vloeibare fase bestaat meestal uit een waterige oplossing met daarin opgeloste anorganische en organische stoffen. De gasvormige fase bevat veelal de gassen zuurstof, koolzuur en stikstof, hoewel ook andere gassen kunnen voorkomen.

Tussen de drie fasen onderling kunnen zich allerlei grensvlakverschijnselen afspelen, die van groot belang zijn voor het gedrag van verschillende stoffen in de bodem (zie ook De Haan en Van Riemsdijk, 1978). In deze syllabus zal vooral aandacht worden besteed aan de adsorptieverschijnselen en aan chemische evenwichtsreacties, waartoe het oplossen en neerslaan van slecht oplosbare stoffen behoort (retentieprocessen; retentie = het terughouden/achterhouden van stoffen in de bodem). Ook zal aandacht worden besteed aan de vorming van complexe verbindingen, omdat dit het gedrag van sommige stoffen, bijvoorbeeld zware metalen, sterk kan beïnvloeden.

Van veel belang voor het gedrag van stoffen in de bodem zijn ook de biochemische reacties, zoals afbraak van organische stoffen, nitrificatie van ammonium, denitrificatie van nitraat en vele oxydatie-reductie reacties.

Voorspelling van de milieu-effecten tengevolge van ingrepen in het bodemsysteem, waaronder bodemsaneringsmaatregelen, is alleen mogelijk als voldoende kennis beschikbaar is omtrent de retentie- en afbraakprocessen in de bodem. Daarom wordt in deze syllabus veel aandacht besteed aan het modelleren van deze processen ten behoeve van grondwaterkwaliteitsmodellen.

## 2. ADSORPTIEVERSCHIJNSELEN

In de bodem kunnen opgeloste stoffen of gassen worden geadsorbeerd op het oppervlak van de vaste bodembestanddelen. Bij dit adsorptieproces kunnen verschillende bindingskrachten een rol spelen:

- adhesiekrachten (London-van der Waals krachten):  
de onderlinge aantrekking is alleen van belang op zeer korte afstand van het adsorberende oppervlak, aangezien de aantrekkingskracht afneemt met de 7e macht van de afstand;
- elektrostatische aantrekking (Coulomb-krachten):  
aantrekking tussen tegengesteld geladen deeltjes, waarbij de aantrekkingskracht afneemt met het kwadraat van de afstand;
- chemische binding (chemisorptie): het betreft hier zeer specifieke bindingskrachten, waarbij de geadsorbeerde stof zeer sterk aan het adsorberend oppervlak wordt gebonden. De geadsorbeerde stof wordt min of meer ingebouwd in de vaste fase en is daar moeilijk weer af te krijgen. Men spreekt dan ook wel van 'fixatie'.

De adsorptie van stoffen aan het oppervlak van de vaste fase kan men grafisch weergeven als het verband tussen de geadsorbeerde hoeveelheid  $q_i$  van een stof en de concentratie  $c_i$  van die stof in oplossing. Men noemt dit de adsorptie-isotherm (fig. 1).

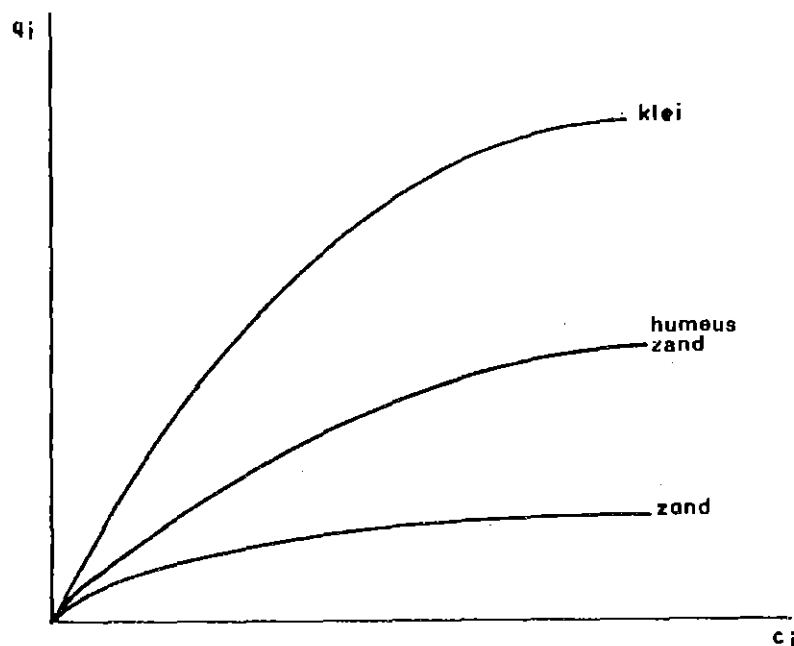


Fig. 1. Schematische weergave van adsorptie-isothermen

Voor de beschrijving van het adsorptieproces zijn enkele wiskundige formuleringen afgeleid, waarvan de meest belangrijke zijn de Freundlich-vergelijking en de Langmuir-vergelijking.

De Freundlich-vergelijking is een empirisch afgeleide formule en deze luidt als volgt:

$$q_i = K_F c_i^{1/n} \quad (1)$$

waarin  $K_F$  en  $n$  constanten zijn ( $n \geq 1$ )

De Langmuir-vergelijking is iets beter theoretisch gefundeerd en houdt bovendien rekening met het feit dat bij hoge concentratie het adsorberend oppervlak 'verzadigd' raakt. De adsorptie bereikt dan een maximum ( $q_{\max}$ ). Deze Langmuir-vergelijking luidt:

$$q_i = q_{\max} \left[ \frac{K_L c_i}{1 + K_L c_i} \right] \quad (2)$$

waarin  $K_L$  een constante is. Deze vergelijking werd oorspronkelijk afgeleid voor de adsorptie van gassen.

Voor zeer lage concentraties, zoals dit bijvoorbeeld het geval kan zijn bij de adsorptie van zware metalen of organische microverontreinigingen, kan de Langmuir-vergelijking worden benaderd door een lineaire adsorptievergelijking

$$(1 + K_L c_i \approx 1): \quad q_i = K_d c_i \quad (3)$$

waarin  $K_d$  de distributiecoëfficiënt voorstelt. Ook de Freundlich-vergelijking gaat in het geval  $n = 1$  over in een lineaire adsorptievergelijking (zie vgl. (1)).

Een voor de praktijk belangrijke grootte is de distributieverhouding welke aangeeft hoe de betreffende stof is verdeeld over de vaste fase en de vloeistoffase. Deze distributieverhouding  $R_d$  is namelijk gelijk aan de hoeveelheid geadsorbeerd ( $q_i$ ) gedeeld door de hoeveelheid in de oplossing ( $\xi_w c_i$ , waarin  $\xi_w$  het met water gevulde poriënvolume voorstelt):

$$R_d = \frac{q_i}{\xi_w c_i} = \frac{K_d}{\xi_w} \quad (4)$$

Deze factor  $R_d$  is bepalend voor de mobiliteit van een opgeloste stof in de bodem, hetgeen blijkt uit de volgende vergelijking:

$$v_i = v_{H_2O} \left( \frac{1}{1 + R_d} \right) \quad (5)$$

welke aangeeft dat de snelheid  $v_1$  waarmee het front van de opgeloste stof  $i$  zich in de bodem verplaatst afhangt van de stroomsnelheid  $v_{H_2O}$  van het water en een reductiefactor  $1/(1+R_d)$  welke afhangt van de mate van adsorptie. De waarde van  $R_d$  kan uiteenlopen van 0 (geen adsorptie) tot vele duizenden (zeer sterke, specifieke adsorptie). In het laatste geval wordt de verplaatsingssnelheid van de opgeloste stof uiterst gering.

De adsorptieverschijnselen spelen zich af aan het oppervlak van de vaste bodemdeeltjes. Het soortelijk oppervlak speelt daarbij dan ook een belangrijke rol. Deze adsorptie vindt daarom vooral plaats aan bodemdeeltjes met een groot soortelijk oppervlak, met name de klei- en humusfractie (zie tabel 1).

### 3. IONENOMWISSELING

In de bodem speelt de adsorptie van geladen deeltjes aan tegengesteld geladen oppervlakken van de vaste fase een belangrijke rol. Hierbij zijn vooral de kleimineralen en de organische stof belangrijk. Ook Fe- en Al-oxyden/hydroxyden kunnen van belang zijn.

Bij de vorming van kleimineralen kan in het rooster van deze mineralen een zogenaamde isomorfe substitutie hebben plaatsgevonden, dat wil zeggen dat  $Al^{3+}$  - en/of  $Si^{4+}$  -ionen zijn vervangen door andere ionen van lagere waardigheid. Het kleimineraal krijgt hierdoor een negatieve lading en moet terwille van de elektro-neutraliteit positief geladen ionen adsorberen op het oppervlak.

Het meest voorkomende kleimineraal in de Nederlandse bodem is illiet, dat een adsorptiecapaciteit van ca. 40 meq per 100 gram illiet heeft.

Door omzetting en humificatie van planteresten ontstaan organische afbraakprodukten, die we algemeen aanduiden als humus. Ook deze humusstoffen hebben het vermogen om ionen te adsorberen. Dit is te danken aan het voorkomen van zwakzure groepen (carboxyl- en fenolgroepen) in het humusmolecuul. Deze groepen kunnen  $H^+$  -ionen afsplitsen, waardoor de humus een negatieve lading krijgt. Deze negatieve lading wordt gecompenseerd door de adsorptie van positief geladen ionen. De mate van dissociatie van de zwakzure groepen, en dus

ook de adsorptiecapaciteit, is afhankelijk van de pH. Humus heeft een zeer groot soortelijk oppervlak en daardoor een grote adsorptiecapaciteit in de orde van 200 meq per 100 gram humus. In tabel 1 zijn enkele gegevens omtrent soortelijk oppervlak en adsorptiecapaciteit van verschillende bodembestanddelen opgenomen.

Tabel 1. Soortelijk oppervlak en adsorptiecapaciteit van enkele bodembestanddelen (ontleend aan BOLT, e. a., 1965)

Bestanddelen	Soortelijk oppervlak (m <sup>2</sup> /gram)	Adsorptiecapaciteit (meq/100 gr)	Lading
kwarts	< 1	verwaarloosbaar	
Fe/Al-(hydr)oxyden	-	+	pos. bij lage pH neg. bij hoge pH
Calciet en gips	< 1	-	
Kleimineralen:			
-kaoliniet	1- 40	0,2 - 8	negatief
-illiet	50-200	15 - 60	negatief
-montmorilloniet	400-800	40 - 80	negatief
-humus	> 800	80 - 240	negatief, pH afhankelijk

Het oppervlak van de vaste fase is dus meestal negatief geladen. Alleen de randen van de plaatvormige kleimineralen en de Fe- en Al-(hydr)oxyden kunnen een positieve lading hebben. In vergelijking met de adsorptiecapaciteit van de negatief geladen oppervlakken is dit echter in de meeste gronden van geringe betekenis. Dit betekent dat de vaste fase in hoofdzaak positief geladen kationen adsorbeert.

Deze ionen bevinden zich in een zogenaamde diffuse dubbellaag tegen het oppervlak van het kleimineraal (fig. 2). De dikte van deze dubbellaag wordt enerzijds bepaald door de aantrekkingskracht van het negatief geladen oppervlak en anderzijds door de neiging tot uitzwermen van de tegenionen, welke afneemt naarmate de concentratie in de oplossing hoger is.

Het geheel van adsorberende oppervlakken op de vaste fase noemt men wel het adsorptiecomplex en het vermogen om positief geladen kationen te adsorberen wordt aangeduid met de term kationenomwissel-

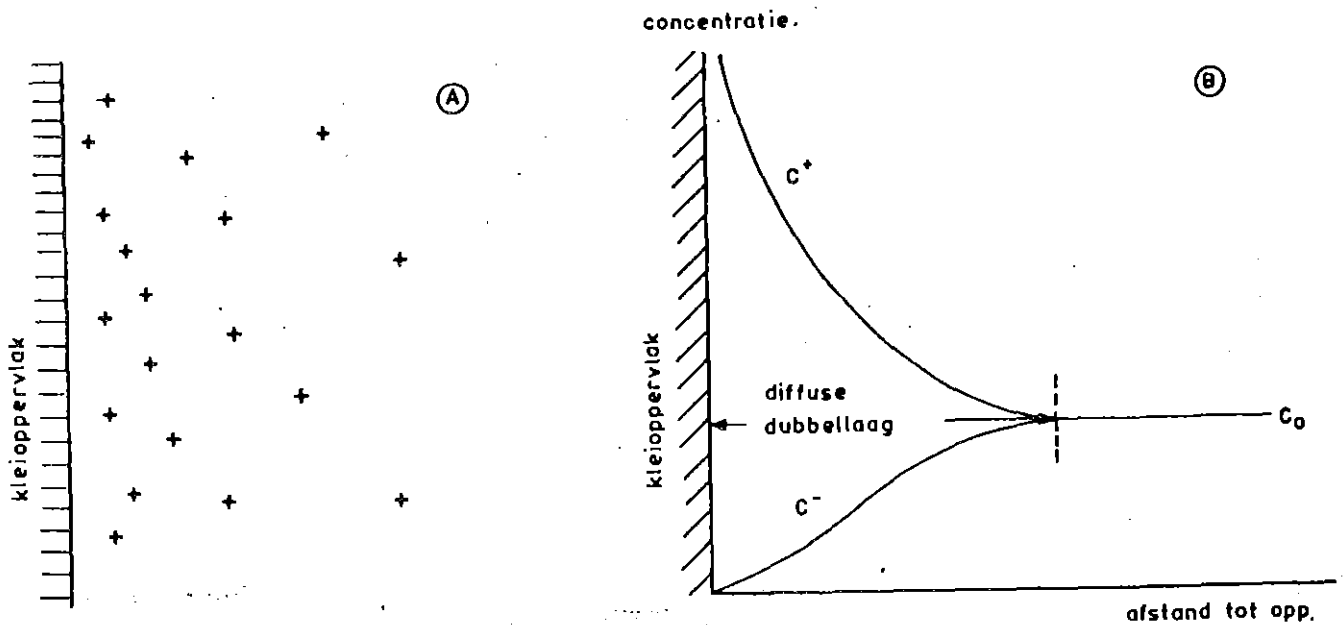


Fig. 2. De verdeling van tegenionen in een diffuse dubbellaag op het negatief geladen oppervlak van kleimineralen (A) en de concentratieverdeling van kationen ( $c^+$ ) en anionen ( $c^-$ ) in de dubbellaag(B)

capaciteit (Eng. : cation exchange capacity, of afgekort C. E. C. )

Bij dit adsorptieproces is er dus sprake van omwisseling, dat wil zeggen, dat de adsorptie een reversibel proces is. Geadsorbeerde ionen kunnen namelijk worden omgewisseld tegen andere ionen. Dit blijkt uit het volgende voorbeeld (tabel 2): een grond, waarvan het adsorptiecomplex is bezet met verschillende kationen, wordt geperkoleerd met afvalwater. Door adsorptie van kationen uit het afvalwater verandert de kationbezetting. Het blijkt dat Ca en Mg van het adsorptiecomplex worden verdrongen door Na, K,  $\text{NH}_4$  en Fe. Adsorptie van ionen heeft dus tegelijk desorptie van andere ionen tot gevolg.

Dit omwisselingsproces is reeds uitvoerig bestudeerd in systemen met 2 of 3 verschillende kationen. Ook zijn verschillende empirische formules ontwikkeld voor dit omwisselingsproces. De meest bekende is wel de Gapon-vergelijking voor de omwisseling tussen één- en tweewaardige ionen:

$$\frac{q^+}{q^{++}} = K_G \frac{c^+}{\sqrt{c^{++}}} \quad (6)$$



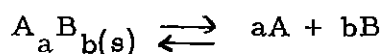
waarin  $q^+$  en  $c^+$  respectievelijk  $q^{++}$  en  $c^{++}$  de geadsorbeerde hoeveelheid en de concentratie in oplossing van het éénwaardige ion respectievelijk het tweewaardige ion voorstellen.  $K_G$  is een constante. Voor systemen met meer dan 3 ionen is de adsorptie moeilijk voorspelbaar. Men kan dan de adsorptie empirisch vaststellen met behulp van schudproeven of kolomproeven.

Tabel 2. Veranderingen in de kationbezetting van het adsorptiecomplex in een zavelgrond, als gevolg van perkolatie met afvalwater van een vuilstortplaats (C. E. C. = 7,8 meq/100 gram grond)

Kation	Bezetting van het adsorptiecomplex (in % van C. E. C.)	
	oorspronkelijk	na perkolatie met afvalwater
Na	0,0	33,6
K	4,6	10,6
NH <sub>4</sub>	0,2	8,6
Ca	91,1	28,8
Mg	3,9	0,3
Fe	0,2	17,6
Zn	0,0	0,2
Ni	0,0	0,2

#### 4. OPLOSBAARHEIDSEVENWICHTEN

In de bodem komen verschillende slecht oplosbare verbindingen voor, zoals carbonaten, oxyden en hydroxyden, fosfaten en onder anaerobe omstandigheden ook sulfiden. De concentratie van de samenstellende ionen van deze verbindingen in de bodemoplossing wordt bepaald door het oplosbaarheidsprodukt  $K_{sp}$ . Als het oplosbaarheids-evenwicht kan worden geschreven als



dan is het oplosbaarheidsprodukt

$$K_{sp} = \frac{(A)^a \cdot (B)^b}{(A_a B_b(s))} = (A)^a \cdot (B)^b$$

waarin (A) en (B) de activiteiten (Mol/liter) van de ionen A en B in de oplossing voorstellen. Bij aanwezigheid van vaste stof in het systeem wordt de activiteit van deze stof per definitie gelijk gesteld aan 1. De index s slaat op de vaste vorm van de verbinding  $A_a B_b$ .

Door toevoer van de ionen A en/of B aan het bodemsysteem kan het oplosbaarheidsevenwicht naar links verschuiven. Dit betekent dat de verbinding  $A_a B_b$  wordt gevormd en dat een deel van de ionen A en B uit de oplossing verdwijnt (precipitatie). Bij afvoer van de ionen A en/of B door uitspoeling zal het oplosbaarheidsevenwicht naar rechts verschuiven en zullen de ionen A en B in oplossing gaan (dissolutie).

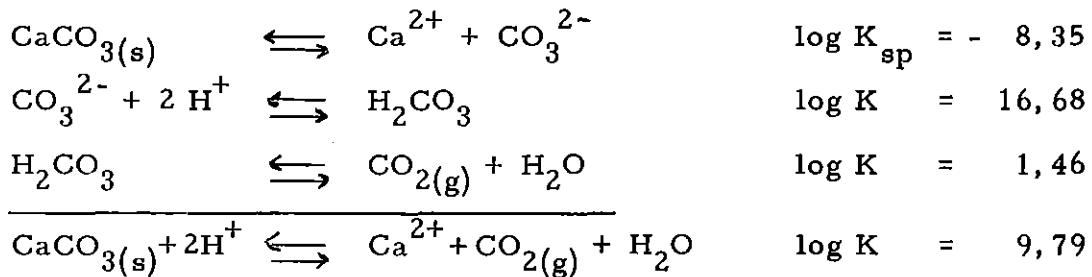
Deze oplosbaarheidsevenwichten kunnen een belangrijke regulerende invloed uitoefenen op de concentratie van ionen in de bodemoplossing. Dit geldt met name voor de ionen  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  en andere zware metalen, welke slecht oplosbare verbindingen vormen met  $OH^-$  (hydroxyden),  $CO_3^{2-}$  (carbonaten) en  $PO_4^{3-}$  (fosfaten). De oplosbaarheidsprodukten van enkele in de bodem veel voorkomende verbindingen staan vermeld in tabel 3.

Tabel 3. Oplosbaarheidsprodukten van enkele vaste verbindingen in water (ontleend aan NOVOZAMSKY en BEEK, 1976;  $\log K_{sp}$  bij 25 °C en 1 atm.)

Vaste verbinding	Reactie	$\log K_{sp}$
Calciet	$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	- 8,35
Magnesiet	$MgCO_3(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	- 7,80
Sideriet	$FeCO_3(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	- 10,68
Zn-carbonaat	$ZnCO_3(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	- 10,78
Cd-carbonaat	$CdCO_3(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + CO_3^{2-}$	- 12,00
$Fe^{2+}$ -hydroxyde	$Fe(OH)_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 OH^-$	- 15,1
$Fe^{3+}$ -hydroxyde	$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3 OH^-$	- 37,5
$Al^{3+}$ -hydroxyde	$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 OH^-$	- 32,3
monocalcium fosfaat	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2 H_2O(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2 H_2PO_4^- + 2 H_2O$	- 1,14
dicalcium fosfaat	$Ca HPO_4 \cdot 2 H_2O(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + 2 H_2O$	- 6,56
tricalcium fosfaat	$Ca_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3 Ca^{2+} + 2 PO_4^{3-}$	- 26,0
strengiet	$Fe PO_4 \cdot 2 H_2O(s) \rightleftharpoons Fe^{3+} + H_2PO_4^- + 2 OH^-$	- 34,9
varisciet	$Al PO_4 \cdot 2 H_2O(s) \rightleftharpoons Al^{3+} + H_2PO_4^- + 2 OH^-$	- 30,5
Zn-fosfaat	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O(s) \rightleftharpoons 3 Zn^{2+} + 2 PO_4^{3-} + 4 H_2O$	- 32,0

In veel gevallen hangt de oplosbaarheid van een stof tevens af van andere chemische evenwichten in de bodem. Zo is de oplosbaarheid van carbonaten afhankelijk van de pH en de CO<sub>2</sub>-spanning.

Dit blijkt uit de volgende reacties (K = evenwichtsconstante):



Het oplossen en neerslaan van een vaste stof is over het algemeen een zeer traag verlopend proces. Daardoor kan het gebeuren dat de concentraties in de bodemoplossing langdurig hoger (oververzadigd) of lager (onderverzadigd) zijn dan op basis van het oplosbaarheidsprodukt mag worden verwacht.

Van CaCO<sub>3</sub> is bijvoorbeeld bekend dat het oplossen zo traag verloopt dat, door uitspoeling van het opgeloste Ca<sup>2+</sup>, de bodemoplossing voortdurend onderverzadigd blijft.

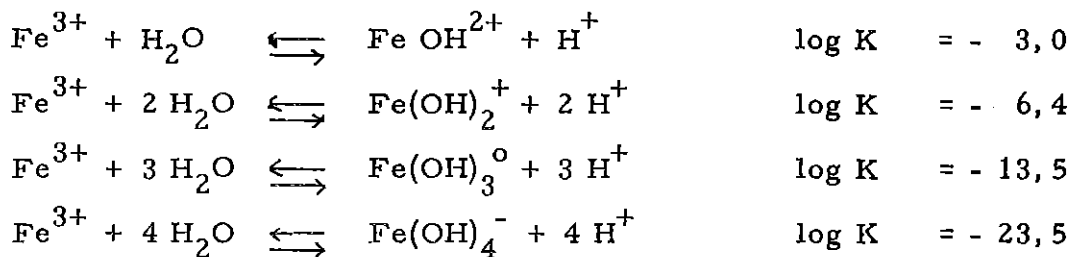
Indien men alle evenwichtsreacties met de bijbehorende evenwichtsconstanten en oplosbaarheidsprodukten kent dan kan de daaruit resulterende evenwichtsconcentratie in de bodemoplossing worden berekend.

De capaciteit van de bodem om ionen vast te leggen in slechtoplosbare verbindingen is aanzienlijk groter dan de adsorptiecapaciteit, omdat de aanwezigheid van een vaste fase en het soortelijk oppervlak van die vaste fase in dit geval niet belangrijk zijn. Alleen de concentraties in de oplossing bepalen of er precipitatie zal plaatsvinden.

## 5. COMPLEXVORMING

De oplosbaarheid kan in sterke mate worden beïnvloed door complexering van het kation met anorganische of organische verbindingen. Vaak heeft dit belangrijke gevolgen voor de mobiliteit van het betrokken kation. Het gevormde complex kan namelijk een andere lading hebben dan het kation zelf, waardoor het gecomplexeerde ion zich anders gaat gedragen bij adsorptieprocessen.

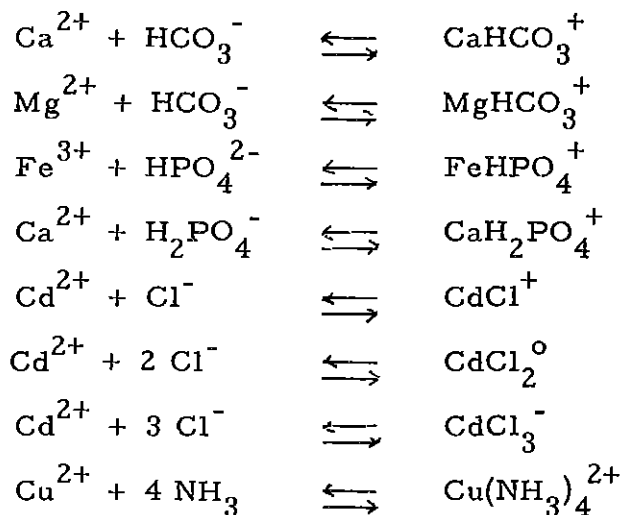
In een waterige oplossing vormt Fe (en ook Al), afhankelijk van de pH, met OH-ionen verschillende complexen:



Bij adsorptieprocessen zal het  $\text{Fe}^{3+}$ -ion op het adsorberend oppervlak 3 ladingsplekken bezetten, terwijl een Fe-ion in de vorm van  $\text{Fe(OH)}_2^+$  slechts 1 ladingplek bezet. Door deze complexvorming neemt de adsorptiecapaciteit voor Fe-ionen dus toe. Komt het Fe-ion voor als  $\text{Fe(OH)}_4^-$ -complex, dan is door de negatieve lading adsorptie aan het negatief geladen klei-oppervlak niet meer mogelijk.

Kationen kunnen tevens complexen vormen met  $\text{HCO}_3^-$ -ionen,  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ionen en  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -ionen, en bekend is ook de vorming van complexen met  $\text{Cl}^-$ -ionen en  $\text{NH}_3$ -moleculen.

Enkele voorbeelden:



Voor de mobiliteit van metaalionen in de bodem is complexering met organische stoffen in het algemeen belangrijker dan complexering met anorganische stoffen. Bekend is bijvoorbeeld dat metalen met EDTA (etheendiamine-tetra-acetaat) een stabiel complex vormen, waardoor de adsorptie van het metaalion wordt verhinderd.

In de bodem komen vele organische zuren voor, zeker als er sprake is van verontreiniging met organische stoffen. Verschillende

van deze zuren, zoals de lagere vetzuren, aminozuren, citroenzuur, fulvozuren en humuszuren kunnen meer of minder stabiele complexen vormen met metaalionen. Als het gevormde complex oplosbaar is, kan hierdoor de oplosbaarheid en de mobiliteit van het metaalion belangrijk toenemen.

In tabel 4 is hiervan een voorbeeld gegeven.

Tabel 4. Invloed van complexering met lagere vetzuren op de adsorptie van zware metalen (naar Hoeks e. a., 1979).

Metaal	Geadsorbeerde hoeveelheid in % van toegevoegde hoeveelheid			
	humusarm zand		humusrijk zand	
	met zuren	zonder zuren	met zuren	zonder zuren
Ni	14	79	78	92
Cd	9	90	64	98
Cu	36	100	99	100
Zn	-35	90	63	91
Pb	46	100	92	100

In aanwezigheid van vetzuren ( $C_2$  t/m  $C_5$ -zuren) blijkt de adsorptie van metaalionen af te nemen.

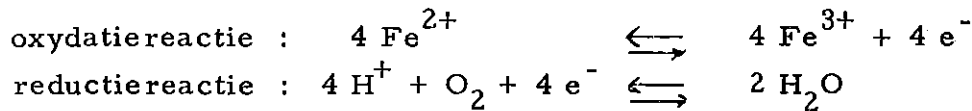
Vormt het metaal echter een complex met onoplosbare humusverbindingen, dan wordt het daarentegen zeer effectief vastgelegd in de bodem. In dit geval heeft de complexering dus een mobiliteitsverlagend effect.

## 6. OXYDATIE-REDUCTIE REACTIES

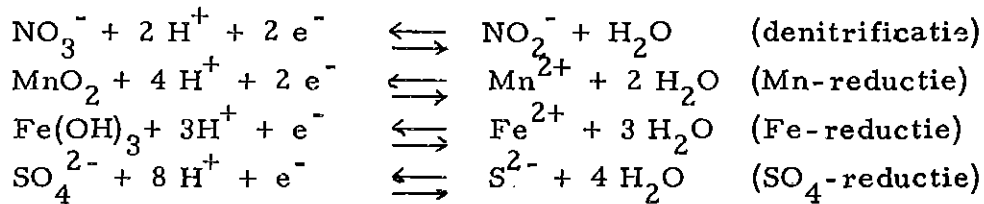
De meeste oxydatie-reductie reacties verlopen door tussenkomst van micro-organismen. De zuurstofhuishouding en de aanwezigheid van afbreekbaar organisch materiaal speelt hierbij een belangrijke rol.

Bij oxydatie-reductie reacties, ook wel redox reacties genoemd, speelt het zuurstofmolecuul een belangrijke rol als elektron acceptor. In het geval van bijvoorbeeld de oxydatie van  $Fe^{2+}$  komen elektronen ( $e^-$ ) vrij, die worden gebonden door het zuurstofmolecuul.

De volgende reactievergelijkingen illustreren dit:



Het  $\text{Fe}^{2+}$ -ion fungeert hier als elektron donor. Andere elektron donors in de bodem zijn  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$  en organische stoffen. Indien de zuurstof afwezig is, gaan andere verbindingen, zoals  $\text{NO}_3^{-}$ , Fe- en Mn-(hydr)oxyden of  $\text{SO}_4^{2-}$  de rol van elektron acceptor overnemen. De volgende reductiereacties illustreren dit:



Organische stoffen fungeren bij deze reductiereacties meestal als elektron donor. Door toevoeging van gemakkelijk afbreekbare organische stof aan de bodem blijken de bovenstaande reductieprocessen aanmerkelijk sneller te verlopen.

Uit de reactievergelijkingen blijkt dat redox reacties de pH beïnvloeden. Onder anaerobe omstandigheden blijkt de pH in het algemeen te verschuiven naar pH 7. In zure gronden domineert het  $\text{Fe(OH)}_3$ - $\text{Fe}^{2+}$  systeem, waardoor de pH stijgt onder anaerobe omstandigheden. In kalkhoudende gronden daarentegen overheerst het  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CO}_2$  systeem, waardoor hier de pH daalt onder dergelijke omstandigheden.

## 7. AFBRAAKPROCESSEN

Bij toevoer van organische stoffen aan de bodem, zal in de meeste gevallen afbraak van deze stoffen plaatsvinden door micro-organismen. Afhankelijk van het zuurstofgehalte zijn dit aerobe, facultatief anaerobe of strikt anaerobe organismen. Met name onder anaerobe omstandigheden gaat de afbraak van organische stoffen gepaard met reductie van bijvoorbeeld  $\text{NO}_3^{-}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$  en  $\text{SO}_4^{2-}$  (zie vorige paragraaf).

In aerob milieu worden organische stoffen meestal volledig afgebroken tot  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$ . Uiteindelijk blijven hier alleen de moei-

lijk afbreekbare, vaak humusachtige verbindingen over. In anaeroob milieu worden complexe organische stoffen door hydrolyse omgezet in eenvoudiger, meestal goed oplosbare verbindingen, zoals vetzuren, aminozuren en eenvoudige suikers. Uiteindelijk kunnen deze stoffen via methaangisting worden afgebroken tot  $\text{CO}_2$  en  $\text{CH}_4$ .

Bij onvolledige afbraak kunnen met name de oplosbare tussenprodukten worden afgevoerd naar het grondwater. Vooral bij olieverontreiniging is dit een bekend probleem, temeer daar deze tussenprodukten een zeer ongunstig effect hebben op de geur en smaak van het grondwater en mogelijk zelfs toxisch zijn.

Voor de meeste afbraakprocessen kan bij benadering worden uitgegaan van een eerste-orde-reactie, dat wil zeggen, dat de afbraaksnelheid ( $\alpha$ ) recht evenredig is met de concentratie van de organische stof ( $k$  = afbraaksnelheidscoëfficiënt):

$$\alpha = k c_i \quad (7)$$

Aangezien  $\alpha \equiv \partial c_i / \partial t$  kan vergelijking (7) worden geïntegreerd tot:

$$c_i = c_{i,0} e^{-kt} \quad (8)$$

waaruit blijkt dat de concentratie exponentieel afneemt met toenemende verblijftijd in de bodem.

Microbiologische processen zijn sterk afhenkelijk van de pH, de voedingstoestand, de temperatuur, het vochtgehalte en de redox-potentiaal in de bodem. Over het algemeen zijn de omstandigheden voor deze processen in de bovengrond het meest gunstig.

## 8. KWANTIFICERING VAN RETENTIE- EN AFBRAAKPROCESSEN

Kwantitatieve en kwalitatieve gegevens omtrent de processen, waaraan opgeloste stoffen of gassen kunnen deelnemen in de bodem, kunnen worden ontleend aan kolomexperimenten en schudexperimenten. Resultaten van kolomproeven kunnen worden gepresenteerd in de vorm van zogenaamde 'doorbraakcurven', waaruit de distributieverhouding  $R_d$  en de afbraaksnelheidscoëfficiënt  $k$  kunnen worden afgeleid (zie fig. 3, Hoeks, 1977b, Hoeks e. a., 1979).

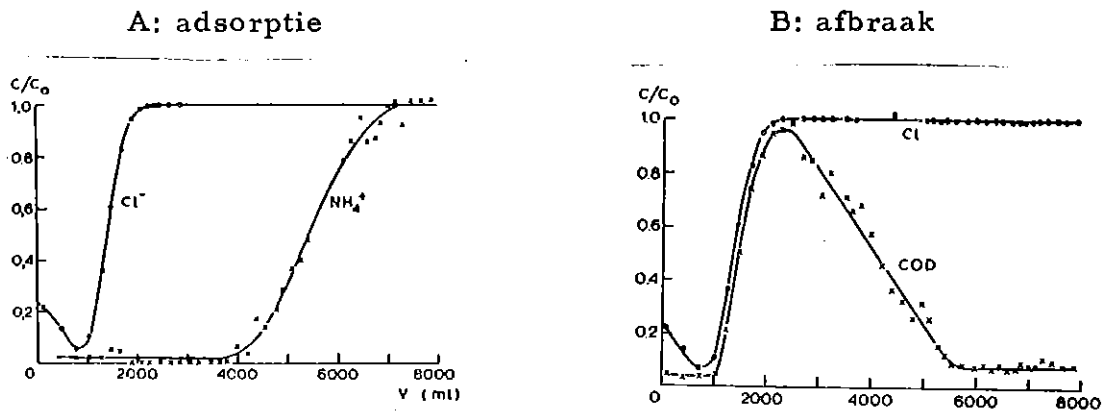


Fig. 3. Doorbraakcurven voor  $Cl^-$  en  $NH_4^+$  (A) en COD (B) in een kolom zavelgrond die werd gevoed met perkolatiewater uit een afvalstort;  $c/c_0$  is de relatieve concentratie in het effluent,  $V$  is het effluent volume.

Het vertragende effect van adsorptie op de doorbraak van opgeloste stoffen komt ook duidelijk tot uiting in fig. 4, waar de doorbraak van benzeen, toluen en xyleen met elkaar is vergeleken.

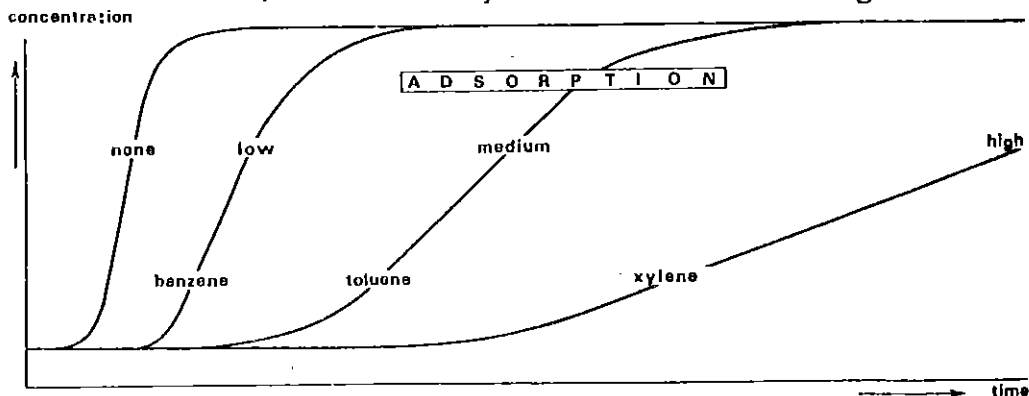


Fig. 4. Doorbraakcurven voor benzeen, toluen en xyleen in een kolom humusarm zand

Met behulp van deze kwantitatieve informatie omtrent de retentie- en afbraakprocessen is dan, met gebruik van meer of minder complexe grondwaterkwaliteitsmodellen, de verplaatsing van opgeloste stoffen in de bodem te voorspellen. Als er relatief weinig gegevens beschikbaar zijn over de heterogene opbouw van de bodem, dan zal men gedwongen zijn tot schematisering van de geohydrologische situatie. In dat geval kan men gebruik maken van betrekkelijk eenvoudige analytische oplossingen zoals gegeven door Hoeks (1977a, 1981). In fig. 5 is



een voorbeeld gegeven van de verplaatsing van Cl, NH<sub>4</sub>, Zn en afbreekbare organische stoffen (COD) in het grondwater onder een afvalstort. Voor de berekening is uitgegaan van de volgende gegevens:

- verplaatsing van Cl :  $R_d = 0, k = 0$
- verplaatsing van NH<sub>4</sub> : afdekkend pakket —  $R_d = 1,0, k = 0$   
 watervoerend pakket —  $R_d = 0,2, k = 0$
- verplaatsing van Zn : afdekkend pakket —  $R_d = 10, k = 0$   
 watervoerend pakket —  $R_d = 4, k = 0$
- verplaatsing van organische stoffen : afdekkend pakket —  $R_d = 0, k = 1 \text{ jr}^{-1}$   
 watervoerend pakket —  $R_d = 0, k = 0,3 \text{ jr}^{-1}$

105

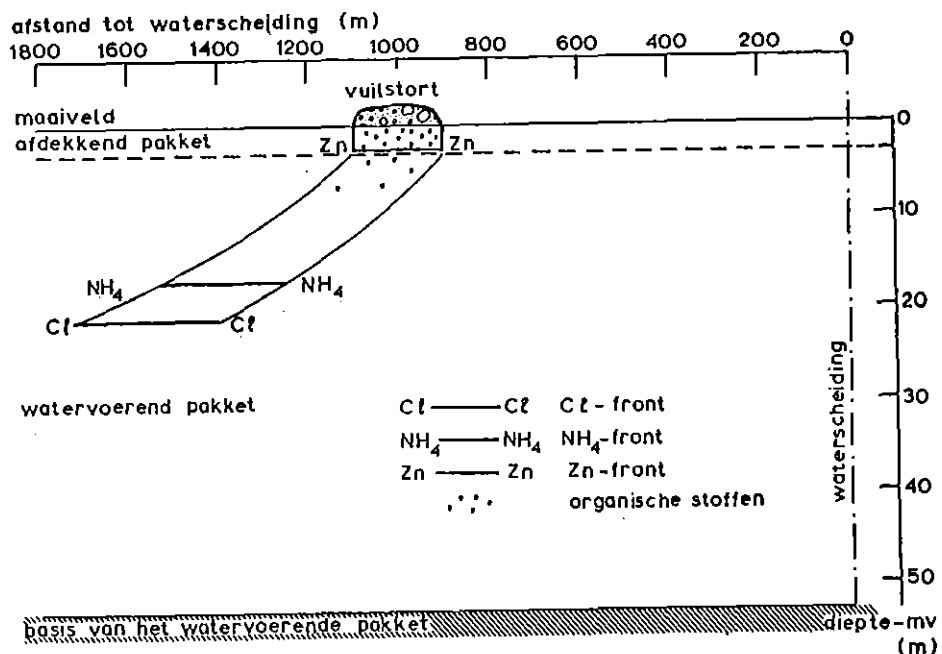


Fig. 5. Verontreiniging van het grondwater met Cl, NH<sub>4</sub>, Zn en organische stoffen bij een vuilstortplaats na 50 jaar. De gegevens voor de berekening zijn vermeld in de tekst

De infiltratie in het watervoerende pakket is hier gesteld op 200 mm. jaar<sup>-1</sup>. Het poriënvolume van het afdekkende pakket bedraagt 35% en van het watervoerende pakket 40%. Uit dit rekenvoorbeeld blijkt dat in geval van een afbreekbare organische stof uiteindelijk een stationaire situatie ontstaat, waarbij het front zich niet verder verplaatst. In geval van adsorptie verplaatst het front zich met een

zekere vertraging ten opzichte van de grondwaterstroming. Er wordt echter geen stationaire situatie bereikt, het front blijft bewegen en dringt met de tijd steeds verder op in benedenstroomse richting.

## 9. CONCLUSIES

Retentieprocessen, zoals adsorptie, oplosbaarheidsevenwichten en complexeringsreacties, blijken een belangrijk regulerende invloed te hebben op de concentratie van ionen in de bodemoplossing. Door adsorptie en precipitatie kan de mobiliteit van een opgeloste stof in de bodem sterk afnemen. Complexeringsreacties kunnen, afhankelijk van de aard van het gevormde complex, een verhoging of verlaging van de mobiliteit veroorzaken.

Afbraakprocessen leiden tot een definitieve verwijdering van de opgeloste stof uit het bodemsysteem. Deze afbraakprocessen kunnen zeer efficiënt verlopen zolang het bodemsysteem niet wordt overbelast.

Kwantificering van de retentie- en afbraakprocessen ten behoeve van voorspelling van milieu-effecten bij ingrepen of bodemsaneringsmaatregelen is van groot belang. Voor adsorptie- en afbraakprocessen bestaan reeds, zij het eenvoudige mathematische formuleringen. Voor chemische evenwichtsreacties in de bodem is dit in veel mindere mate het geval vanwege de complexiteit van deze reacties en de onbekendheid met de snelheid van evenwichtsinstelling. Op dit terrein zal nog veel onderzoek nodig zijn.

## 10. LITERATUUR

- BOLT, G. H., A. R. P. JANSE en F. F. R. KOENINGS, 1965. Algemene bodemkunde. Deel I: Bodemscheikunde. Syllabus Kandidaatscollege, Landbouwhogeschool, Wageningen.
- HAAN, F. A. M. DE en W. H. VAN RIEMSDIJK, 1978. Chemische processen. In: Handboek voor Milieubeheer, deel IV: Bodembescherming. Uitgeverij Vermande Zonen, IJmuiden.

- HOEKS, J. , 1977a. Berekening van grondwaterverontreiniging bij puntbelastingen. Nota ICW 968, Wageningen.
- , 1977b. Mobility of pollutants in soil and groundwater near waste disposal sites. Proc. Symposium, Amsterdam, Oct. 1977, IAHS Publ. no. 123: 380-388.
- , 1981. Analytical solutions for transport of conservative and nonconservative contaminants in groundwater systems. Water, Air and Soil. Poll. 16: 339-350; Techn. Bull. n. s. 2, ICW, Wageningen.
- , D. BEKER en R. J. BORST, 1979. Column experiments with leachate from a waste tip. Nota ICW 1131, Wageningen.
- HARMSEN, J. en J. HOEKS, 1983. Behaviour of oil components in soil and groundwater. Poster guide, Specialist Conf. 'Contamination of groundwater by organic micropollutants, Wolfheze (NL), april 1983.
- NOVOZAMSKY, I. and J. BEEK, 1976. Common solubility equilibria in soils. In : Soil Chemistry. A. Basic elements, Ed. : G. H. Bolt and M. G. M. Bruggenwert, Elsevier. Sci. Publ. Co. Amsterdam.