

VELD- EN LABORATORIUMONDERZOEK OOSTRUM

Zware metalen in het grondwater: pyrietoxidatie en desorptie (1)

J.-P. VAN HELVOORT, UNIVERSITEIT UTRECHT

H.-P. BROERS, UNIVERSITEIT UTRECHT / TNO-NITG

P. SCHIPPER, GRONTMIJ

C. APPELO, HYDROCHEMISCH ADVISEUR

In veel gebieden nemen de gehalten aan zware metalen en arseen in het grondwater toe. Recente inzichten wijzen op pyrietoxidatie als bron voor deze metalen. Pyriet wordt namelijk geoxideerd door nitraathoudend (landbouw)water. Hierdoor verdwijnt het nitraat, maar komen de in pyriet ingebouwde metalen als zink, nikkel en arseen vrij. Onderzoek in het drinkwaterwingebied te Oostrum (Noord-Limburg) wijst uit dat desorptie naast pyrietoxidatie ook een belangrijke bron is.

In dit onderzoek zijn onder andere oxidatieproeven van pyriethoudend sediment met zuurstof en waterstofperoxide uitgevoerd. Pyrietoxidatie geeft dan een sterke verzuring. Arseen komt hoofdzakelijk uit het pyriet maar wordt door de lage zuurgraad direct gebonden aan ijzerhydroxides. De verzuring geeft op zijn beurt een sterke desorptie van zware metalen als nikkel en zink. Ook in de veldsituatie is desorptie naast pyrietoxidatie een belangrijke bron voor nikkel en zink, hoewel de oxidatie hier veelal geen verzuring geeft. Deze inzichten zijn van belang voor het bodembeschermingsbeleid in landbouwgebieden dat nog (te) sterk alleen naar nitraatgehalten kijkt. Onderstaand artikel behandelt de oxidatieproeven die een direct inzicht geven in de mobilisatie van zware metalen bij pyrietoxidatie. In het aansluitende artikel worden de resultaten van geochemische modelberekeningen gepresenteerd, waarmee verder inzicht wordt verkregen in de geochemische reacties in de bodem bij infiltratie van landbouwwater.

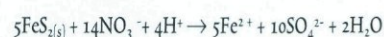
Uit recent onderzoek ^{1,2)} blijkt dat de concentraties aan zware metalen en arseen in het grondwater toenemen. In bepaalde grote gebieden worden de drinkwaternormen overschreden of vormt het een significante diffuse bron van verontreiniging van het oppervlaktewater ³⁾. Sterke aanwijzingen bestaan dat de

oxidatie van pyriet, een ijzersulfide-mineraal dat van nature arseen en diverse zware metalen kan bevatten, mede verantwoordelijk is voor de verhoogde concentraties. Pyriet wordt vooral onder landbouwgebieden met een hoge nitraatuitspoeling afgebroken. Onderzoek in het drinkwaterwingebied te Oostrum (Noord-Limburg) wijst echter uit dat pyriet niet de enige bron van zware metalen kan zijn ³⁾. Bij het onderzoek werden door Ch. Janssen van de Waterleiding Maatschappij Limburg pyrietconcentraties gevonden die de aanleiding vormden voor nieuw onderzoek. In dit onder-

zoek zijn de pyrietconcentraties geanalyseerd en zijn oxidatieproeven met pyriethoudend sediment uitgevoerd ⁴⁾.

Grondwaterkwaliteit

Het waterwingebied Oostrum ligt in de zogeheten Venlo slenk, waar grove grindrijke afzettingen van de Maas het bovenste watervoerend pakket vormen. In dit pakket wordt grondwater gemeten dat zich kenmerkt door een lage zuurgraad en hoge nitraatgehalten. Onder het landbouwgebied op de es van Oostrum wordt tot 500 mg nitraat per liter aangetroffen en een zuurgraad tussen 4 en 5 (zie afbeelding 1). Op 15 meter diepte verdwijnt dit nitraat door reacties met in de ondergrond aanwezige mineraal pyriet.



Het pyriet bevindt zich in de kleilaag van Tegelen, maar met name in de daaronder gelegen Pliocene grove Zanden van Venlo die ter plaatse het tweede watervoerend pakket vormen. Onder het pyrietoxidatiefront wordt een toename van het sulfaatgehalte waargenomen en een duidelijke toename van het arseen, nikkel, kobalt en zink (zie afbeelding 1). Deze toename komt door infiltratie van landbouwwater: in het aangrenzende bosgebied is van een dergelijke toename namelijk geen sprake. Metingen aan een groot aantal grondmonsters wezen uit dat pyriet een belangrijke bron kan zijn voor arseen, terwijl nikkel, kobalt en zink naast pyriet ook in de ondergrond voorkomen in geadsorbeerde en uitwisselbare vorm ⁵⁾.

Resultaten laboratoriumonderzoek Analyse van het sediment

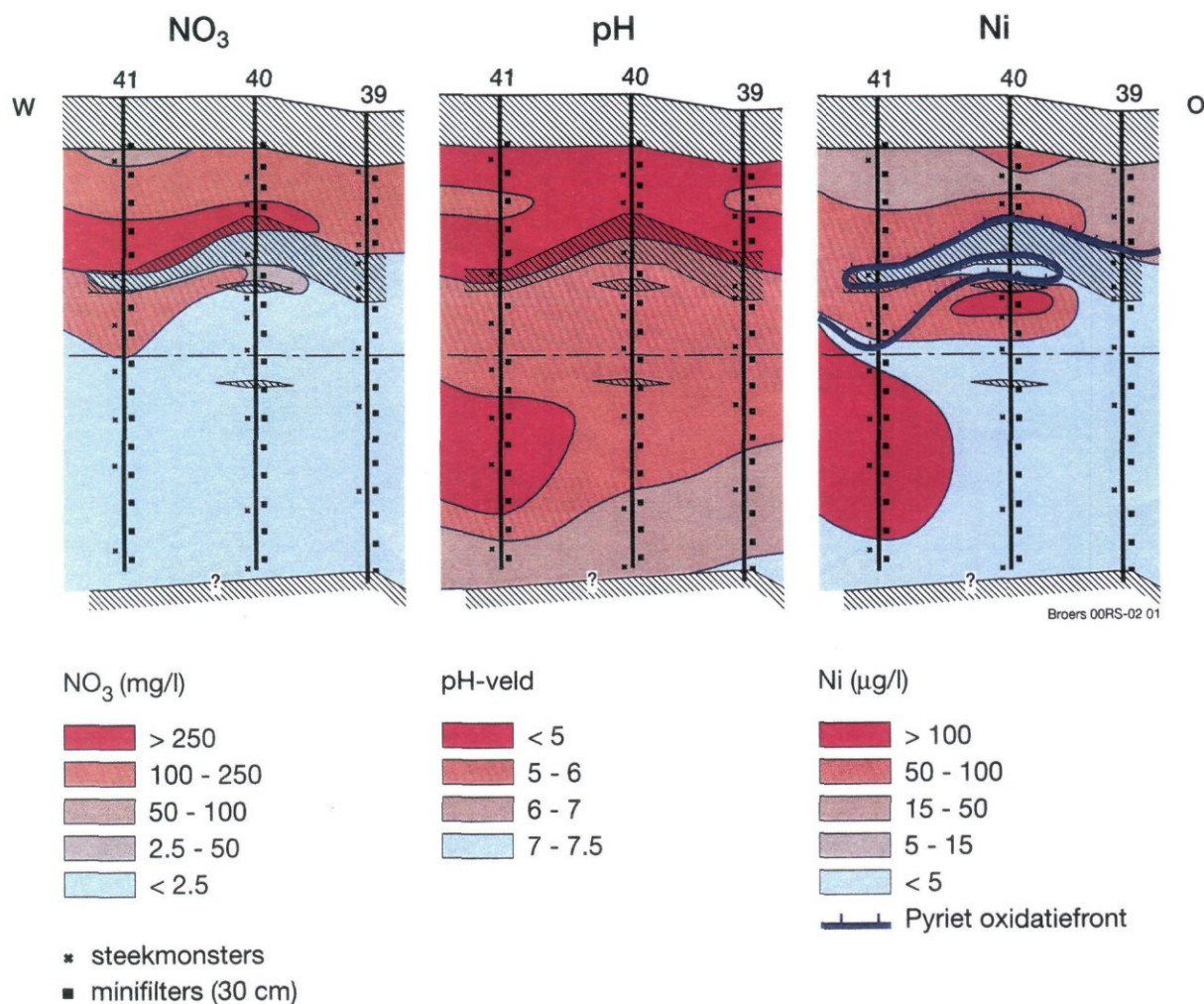
In het laboratorium zijn sedimentmonsters van het tweede watervoerend pakket geanalyseerd. Om de reactiviteit te bepalen

Tabel 1. Totaal analyses bulksediment en de hierin voorkomende kleibrokjes en pyrietconcreties.

component	bulk sediment n=9	pyriet n=3	klei n=1
kleimineralen (%)*	2,6	4,5	91,3
pyriet (%)*	0,1-0,9	18,3	0,7
kalk (%)*	<0,1	0	<0,1
organisch C (%)*	0,02	0,2	1,7
zink (ppm)	8,4-13,7**	23,3-40,0**	143,0
nikkel (ppm)	3,8-7,4**	17,8	23,9
arsen (ppm)	3,6-12,3**	190-612**	20,4
CEC (meq/100 gr.)	0,5	-	13,0

* = gehalten in gewichtsprocenten

** = indien de spreiding groot is, is een range gegeven



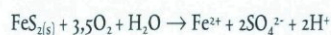
Afb. 1: De grondwatersamenstelling in de landbouwraai over de es van Oostrum. Hoge nikkelgehalten vinden we zowel onder als boven het pyrietoxidatiefront. De hoogste gehalten komen voor in de zuurste aquifergedeelten onder dit front.

zijn juist die monsters genomen waar nog geen pyrietoxidatie heeft plaatsgevonden. In tabel 1 zijn de analyseresultaten van de bodemonsters gegeven. Naast het bulksediment zijn ook de hierin voorkomende brokjes klei en pyriet apart geanalyseerd.

Uit de analyses blijkt dat de ondergrond kalkloos is en slechts kleine hoeveelheden klei, pyriet en organisch materiaal bevat (tabel 1). De pyrietconcreties bestaan voor bijna 20 procent uit puur pyriet en de klei voor meer dan 90 procent uit kleimineralen. De kation-uitwisselcapaciteit (CEC) is duidelijk geassocieerd met het kleigehalte. Tabel 1 geeft ook inzicht in hoe de sporenelementen nikkel, zink en arseen verdeeld zijn over de klei- en pyrietfractie in het sediment. Zo blijkt arseen in de pyrietconcreties in zeer hoge concentraties voor te komen en zink vooral in het kleimonster. De aanrijking van arseen in pyriet is in Nederland vrij algemeen ⁶⁾. Nikkel geeft zowel in de klei als in de pyrietconcreties verhoogde gehalten te zien.

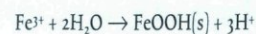
Oxidatieproeven

Tijdens de oxidatieproeven is het pyriet-houdend sediment in 14 batches geoxideerd door zuurstof en in 15 batches door waterstofperoxide. Elke batch bestond uit een volledig gesloten systeem met een bekende hoeveelheid water en sediment. Elke batch kreeg een verschillende reactietijd en is na afloop bemonsterd. Hierdoor kon de verandering van de bodemwatersamenstelling bij de voortgaande pyrietoxidatie worden gevolgd. Tijdens de proeven lopen het ijzer- en sulfaatgehalte evenredig op (zie afbeelding 2a). Tegelijkertijd daalt de zuurgraad scherp om uiteindelijk te stabiliseren rond 2,5. De oxidatiereactie is als volgt verlopen:

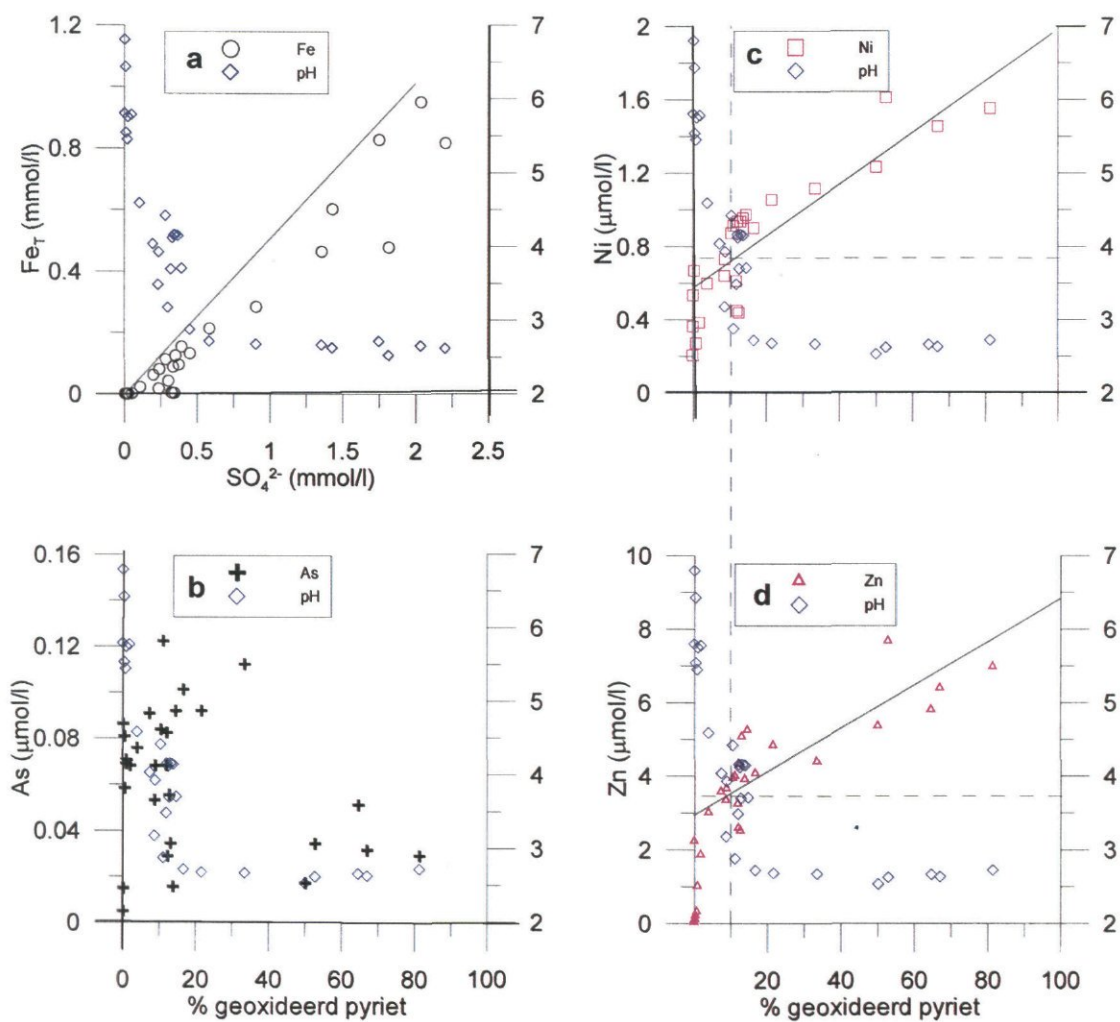


Tijdens de oxidatie wordt dus Fe(III), sulfaat en zuur gevormd. Als de zuurgraad hoger is dan 3,5 á 4,0, volgt bovendien de

vorming van ijzerhydroxide, volgt bovendien de vorming van ijzerhydroxide volgens de reactie:



De neerslag van ijzerhydroxide heeft tot gevolg dat de gemeten ijzerconcentraties grotendeels onder de theoretische 1:2 verhouding met sulfaat liggen (lijn in afbeelding 2a). Sulfaat wordt niet beïnvloed door neerslagreacties en is daarom gebruikt om de gemobiliseerde hoeveelheden arseen, nikkel en zink in verband te brengen met het percentage pyriet dat reeds geoxideerd is (afbeelding 2c-2d). Uit deze grafieken blijkt dat een groot deel van het nikkel en zink al is vrijgekomen, wanneer slechts tien procent van het pyriet is afgebroken (verticale stippellijn in afbeelding 2c-2d). Daarna buigt de curve af en gaat over in een lineair verband tussen het percentage pyriet dat is afgebroken en de metaalconcentratie



Afb. 2: Het verloop van de oxidatieproeven. Tijdens de proeven stijgen ijzer en sulfaat (a), daalt de zuurgraad (a-d) en nemen de concentraties nikkel en zink toe (c-d). Na een aanvankelijk snelle toename van nikkel en zink ontstaat een lineair verloop tussen pyrietoxidatie en mobilisatie van de metalen.

(rechte lijnen in afbeelding 2c-2d.). Maximaal wordt 80 procent van het pyriet afgebroken in het langstduurende experiment. De arseenconcentratie vertoont geen duidelijke toename met voortschrijdende pyrietoxidatie (afbeelding 2b).

Mobilisatie
Nikkel en zink

De oxidatieproeven duiden op een initiële snelle toename van nikkel en zink. Bij verdergaande oxidatie komen nikkel en zink vervolgens gelijkmatig vrij uit pyriet. De initiële toename wordt toegeschreven aan desorptie en is 'los gebonden fractie' genoemd (tabel 2). De lineaire verbanden uit afbeelding 2c en 2d zijn gebruikt om hoeveelheid nikkel en zink in het pyriet (de 'pyrietfractie') te berekenen. Uit de tabel blijkt ook dat in de proeven slechts 20 procent van het nikkel en 50 procent van het

zink gemobiliseerd kon worden en dat het overige deel immobiel is gebleven ('restfractie'). Van het mobiliseerde nikkel en zink is circa eenderde deel afkomstig uit de los gebonden fractie en tweederde uit pyriet.

De meest voor de hand liggende verklaring voor het optreden van desorptie van nikkel en zink is de toenemende concurrentie

van H⁺ op het uitwisselcomplex als gevolg van de voortschrijdende oxidatiereactie. Dit proces, ook wel protonbuffering genoemd, is voor de meeste kleimineralen volgens de literatuur compleet bij pH~4⁷⁾. Bij deze zuurgraad is het uitwisselcomplex van de meeste minerale fracties geheel bezet door H⁺. In deze proeven is de desorptie compleet bij pH~3.7 (afbeelding 2c-2d, horizontale stippellijnen),

Tabel 2. Kwantificering van mobiliseerbaar nikkel en zink.

	gemobiliseerd		niet gemobiliseerd	totaal in sediment
	los gebonden fractie	pyriet fractie	rest-fractie	
zink	1.6 ppm	2.7 ppm	4.1 ppm	8.4 ppm
nikkel	0.3 ppm	0.6 ppm	4.6 ppm	5.5 ppm

waarna de meetpunten afbuigen en de lineaire trend inzet. Het overige deel van nikkel en zink wordt daarna gemobiliseerd uit pyriet.

Arseen

Arseen vertoont geen eenduidig verloop met het percentage geoxideerd pyriet en de concentraties blijven laag (afbeelding 2b). Uit de literatuur is bekend dat aan het oppervlak van ijzerhydroxiden bij een zuurgraad van minder dan 5 anionen kunnen adsorberen⁸⁾. Deze adsorptie is relevant voor arseen, dat in grondwater voornamelijk voorkomt als anion. De hevige verzuring en neerslag van ijzerhy-

droxiden in de oxidatieproeven creëren dus optimale omstandigheden voor de adsorptie van arseen.

Implicaties voor de veldsituatie

Hoewel de oxisch-zure omstandigheden in de oxidatieproeven als zeer extreem beschouwd moeten worden, blijkt het tweede watervoerend pakket in Oostrum ook onder natuurlijke, mildere omstandigheden erg gevoelig te zijn voor de infiltratie van oxisch (nitraathoudend) landbouwwater. Er is geen kalkbuffer, zodat desorptieprocessen door verzuring op gang kunnen komen: Het

uitwisselcomplex vormt aldus een bron voor de zware metalen. Bij een aanhoudende verzuring zullen zelfs aluminiumhydroxiden oplossen. Pyrietafbraak vormt de tweede bron voor zware metalen en is verantwoordelijk voor de mobilisatie van het arseen. Het is van belang een inschatting te maken van de relatieve bijdrage van verschillende mogelijke bronnen aan de totale hoeveelheid te mobiliseren sporenmatalen uit het sediment. De diverse bronnen worden immers door processen aangesproken die van aard en intensiteit sterk verschillen. In deze studie werd duidelijk dat in het gebruikte aquifermateriaal de voorraad nikkel en zink in pyriet groter is, maar dat zware metalen die zich op het uitwisselcomplex bevinden, snel te mobiliseren zijn en ook een significante bron vormen.

De waargenomen patronen van nikkel en zink in de Oostrum aquifer zijn dus het gevolg van een combinatie van pyrietoxidatie en desorptie. Beide processen worden aangezet door de indringing van (nitraathoudend) landbouwwater. Op de meeste plaatsen in de aquifer lijkt de pyrietoxidatie geen verzuring op gang te brengen. Op die plaatsen blijven zowel nikkel, zink als arseen mobiel. Waar wel verzuring optreedt (put WP41) worden de hoogste gehalten nikkel en zink gemeten. Op die plaatsen speelt protonbuffering dus ook in de veldsituatie een rol. Arseen adsorbeert onder die omstandigheden vrijwel geheel aan ijzerhydroxides. 

Zuurstofloze sedimentbemonstering te Oostrum.



LITERATUUR

- 1) Griffioen J., E. Buijs en H.-P. Broers (1994). Voorkomen en gedrag van enkele sporenmatalen in ondiepe grondwatersedimentsystemen. Een case study aan de hand van vijf putten in Noord Brabant. TNO-rapport OS 94-39A.
- 2) Van Beek C. en H. van der Jagt (1996). Mobilization and speciation of trace elements in ground water. Kiwa-presentatie op de IWSA-workshop 'Natural origin of inorganic micropollutants and other constituents'.
- 3) Schipper P., H. van Huet, R. van Zoest en K. Cruis (1999). Diffuse waterverontreiniging in stroomgebied Neerbeek'. H₂O nr. 22.
- 4) Van Helvoort P.-J. (1998). Pyrite as a possible source of arsenic, nickel and zinc in groundwater. Afstudeerverslag Faculteit Aardwetenschappen, Universiteit Utrecht.
- 5) Broers H.-P. en E. Buijs (1997). De herkomst van sporenmatalen en arseen in het waterwingebied Oostrum. TNO-rapport NITG97-189-A.
- 6) Huisman D. (1998). Geochemical characterization of subsurface sediments in the Netherlands. Proefschrift Landbouwniversiteit Wageningen, uitgave NITG-TNO.
- 7) Sposito G. (1989). The chemistry of soils. Oxford University Press.
- 8) Dzombak D. en F. Morel (1990). Surface complexation modelling, hydrous ferric oxide. John Wiley, New York.