



ZWARE METALEN IN HET GRONDWATER: PYRIETOXIDATIE EN DESORPTIE (2)

Resultaten geochemisch modelonderzoek Oostrum

P. SCHIPPER, GRONTMIJ

C. APPELO, HYDROCHEMISCH ADVISEUR

P.-J. VAN HELVOORT, UNIVERSITEIT UTRECHT

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

Met de oxidatieproeven van pyriethoudend sediment met zuurstof en waterstofperoxide (zie voorgaande pagina's) is aangetoond dat zware metalen als nikkel en zink vrijkomen door pyrietoxydatie en desorptie. Kunnen deze onderliggende geochemische processen echter ook verder worden onderbouwd en gekwantificeerd? En hoe verloopt de pyrietoxydatie in het veld als het vooral door nitraat wordt afgebroken?

Geochemisch modelonderzoek bevestigt dat desorptie naast pyrietoxydatie een belangrijke bron is voor nikkel en zink, zowel in de oxidatieproeven als de veldsituatie. De verzuring brengt kationuitwisseling op gang, waardoor desorptie van de metalen optreedt. Arseen komt vrij uit pyriet en blijft in de veldsituatie deels mobiel. Opvallend is dat desorptie in de veldsituatie ook zonder verzuring belangrijk is. De aandrijvende kracht voor de desorptie zijn dan de hoge concentraties aan calcium en kalium in het infiltrerende landbouwwater. Dit inzicht is belangrijk voor de bodembescherming en de aanpak van de vermistingsproblematiek.

In de veldsituatie wordt pyriet vooral afgebroken door nitraat dat in hoge concentraties voorkomt in het infiltrerende ondiepe grondwater van Oostrum (zie afbeelding 1 in het vorige artikel). In aanvulling op het veld- en laboratoriumonderzoek is voor Oostrum geochemisch modelonderzoek verricht met het programma PHREEQC-2.

Modelconcept Phreeqc

PHREEQC-2 is een wereldwijd toegepast rekenprogramma waarmee op basis van geochemische reacties de verandering van een (grond)watersamenstelling kan worden berekend¹⁾. Het programma berekent op basis van chemische evenwichten de speciatie van de opgeloste stoffen, rekening houdend met processen zoals mineraalevenwichten, oxidatiereacties en competitieve sorptie aan kleimineralen en metaaloxides. De recente versie van het

programma²⁾ bevat een 1D transport-algoritme en heeft de optie om reacties zoals de oxidatie van pyriet of organische stof kinetisch te modelleren. Het model rekent met de internationaal gestandaardiseerde databases van WATEQ4F of MINTEQA. Hierin staan de chemische reacties en reactieconstanten met betrekking tot complexvorming, minerale evenwichten, kation-uitwisseling en specifieke sorptie

aan metaaloxides en organische stof. Naast deze database kunnen reacties en bijbehorende reactiesnelheden (kinetiek) door de gebruiker zelf worden ingevoerd. De oxidatiereacties en reactiekinetiek van pyriet zijn hier in een apart kader aangegeven.

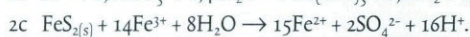
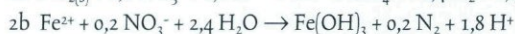
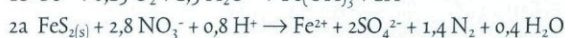
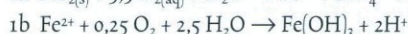
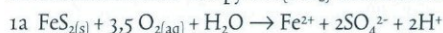
Modelleren oxidatieproeven

De oxidatieproeven met zuurstof en waterstofperoxide⁴⁾ zijn met PHREEQC-2 kinetisch gemodelleerd. De oxidatieproeven met zuurstof en waterstofperoxide zijn met PHREEQC kinetisch gemodelleerd. Hierbij is gebruik gemaakt van de WATEQ4F-database (USGS-Geological Survey, versie jan. 2000). Door de gecontroleerde omstandigheden konden veel rekenparameters met een hoge betrouwbaarheid worden ingevoerd. Dit betreft met name de initiële samenstelling van het bodemwater en sediment en de gehalten aan sporemetalen die als onzuiverheden in pyriet zijn ingebouwd. Het modelonderzoek is modulair opgebouwd in enkele kalibratiefasen. Door de korte reactietijden (dagen) en de extreem lage zuurgraad moesten een aantal processen kinetisch worden gesimuleerd. Achtereenvolgens zijn de volgende processen in het model gebouwd:

- pyrietoxydatie (kinetisch)
 - neerslag en oplossing metaaloxides
 - oxidatie ferro (kinetisch)
 - kationuitwisseling, kleimineralen
 - specifieke sorptie aan ijzeroxides
 - en afbraak veldspaten (kinetisch)
- De reactiekinetiek van de pyrietoxydatie kon vastgesteld worden op basis van de geme-

Pyrietoxydatie

De oxidatiereacties van pyriet (FeS_2) door zuurstof en nitraat zijn:⁵⁾



Bij volledige oxidatie door zuurstof treden reactie 1a en 1b beide (alleen bij personen) op en wordt altijd zuur geproduceerd. De buffering of juist zuurproductie bij de oxidatie door nitraat is afhankelijk van de mate waarin ook de oxidatie van ijzer optreedt en ferri het pyriet verder oxideert (reactie 2b en 2c) optreedt. De reactiesnelheid van pyrietoxydatie³⁾ is in formule:

$$R_{\text{pyriet}} = r_{\text{pyriet}} \cdot \frac{A}{V} \cdot \left(\frac{m_t}{m_0} \right)^n \text{ met } R_{\text{pyriet}} = 10^{-10,19} \cdot [\text{O}_2]^{0,5} \cdot [\text{H}^+]^{-0,11}$$

Hierbij is R de totale reactiesnelheid (mol/l/s), r de specifieke snelheid (mol/dm²/s), A het reactieve contactoppervlak, V het volume van de oplossing en m⁰/m de verhouding tussen de initiële en momentane hoeveelheid pyriet. De factor (m/m⁰)ⁿ verdisconteert de verandering in A/V gedurende de afbraak. De kinetiek van de pyrietoxydatie is aldus afhankelijk van de zuurstofconcentratie, de zuurgraad en het reactieve contactoppervlak. De oxidatie door nitraat verloopt pas als zuurstof is verbruikt. De kinetiek bij nitraat is gesteld op

$$R_{\text{pyriet}} = 10^{-11,89} \cdot [\text{NO}_3]^{0,5} \cdot [\text{H}^+]^{-0,11}$$

oftewel 50 maal zo traag als zuurstof. De waarden voor A/V en n zijn tijdens de modelkalibratie vastgesteld.

ten sulfaatgehalten (zie kader). De kinetische oxidatie van ferro bepaalt de neerslag- of oplossing van ijzerhydroxide in het systeem. De coëfficiënten voor kationuitwisseling en specifieke sorptie aan ijzeroxides⁸⁾ zijn tijdens de ijking niet aangepast. Het aantal bindingsplaatsen aan ijzeroxides is variabel, omdat dit gekoppeld is aan de neerslag en oplossing van ijzerhydroxides. De afbraak van veldspaten verloopt snel bij een lage zuurgraad en is daarom in de proeven significant.

De modelresultaten voor de oxidatieproeven met zuurstof zijn weergegeven in afbeelding 1. Hierin zijn de gemeten en berekende concentraties van de belangrijkste stoffen uitgezet tegen de (reactie)tijd.

Gedurende de oxidatieproef van tien dagen daalt de zuurgraad van 7 tot onder 4 door de zuurproductie bij de oxidatie van pyriet (zie kader). De oxidatie van het vrijkomende ijzer verloopt relatief traag, zodat een deel in gereduceerde vorm (Fe^{2+}) in oplossing

blijft. De verzuring wordt eerst gebufferd door kationuitwisseling en specifieke sorptie aan ijzerhydroxide, waarbij al veel nikkel en zink vrijkomt door desorptie. Bij een zuurgraad van minder dan 4 treedt buffering op door oplossen van metaaloxides. Een goede fit wordt verkregen als ook hiet onzuiverheden zijn ingebouwd (<3%). Nikkel en zink zouden in dit traject ook kunnen desorberen uit andere losgebonden fracties. De toename van kalium komt geheel door het oplossen van kaliumveldspaten. Arseen is in de afbeelding niet weergegeven, omdat door de binding aan ijzerhydroxides geen verhoogde concentraties zijn gemeten of berekend. De modelresultaten van de oxidatieproeven met waterstofperoxide zijn vergelijkbaar en geven voor nikkel en zink ongeveer dezelfde verhouding tussen de bronnen pyrietoxidatie en desorptie.

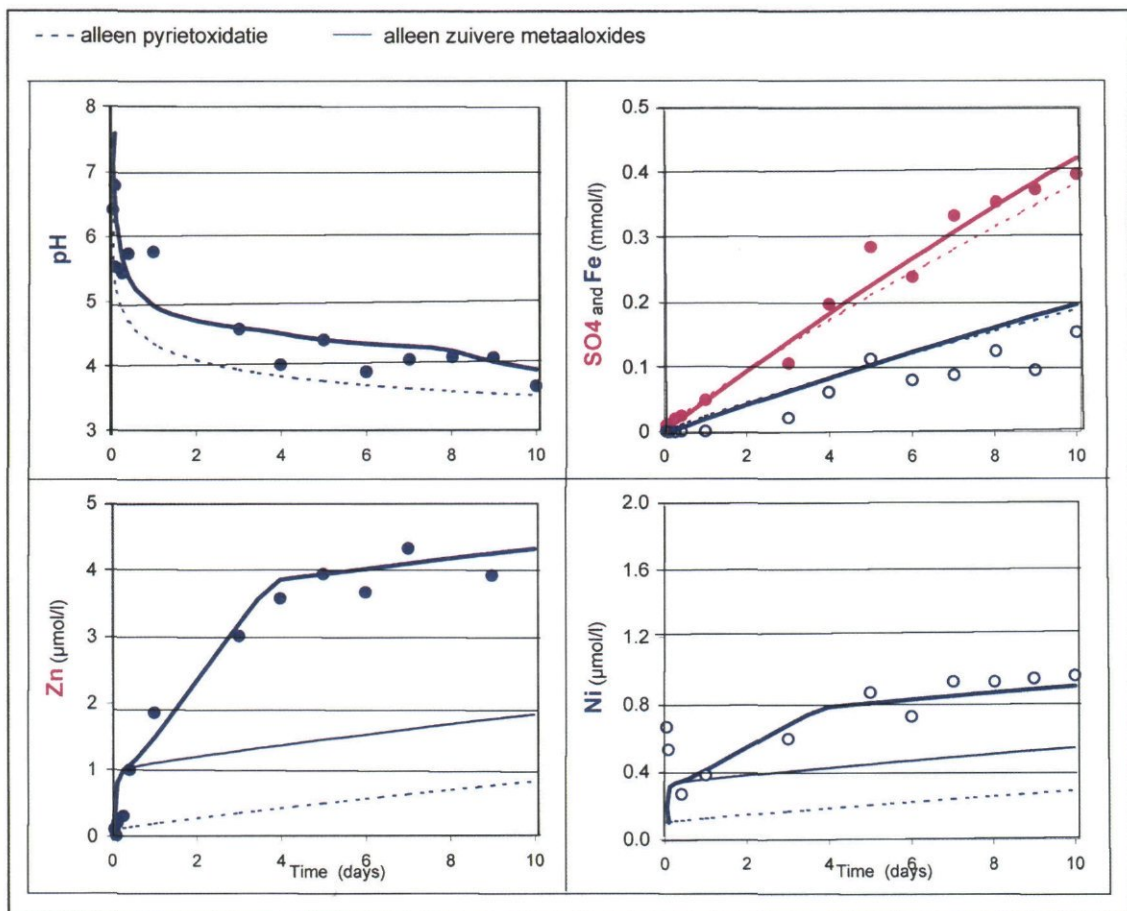
Modellering veldsituatie

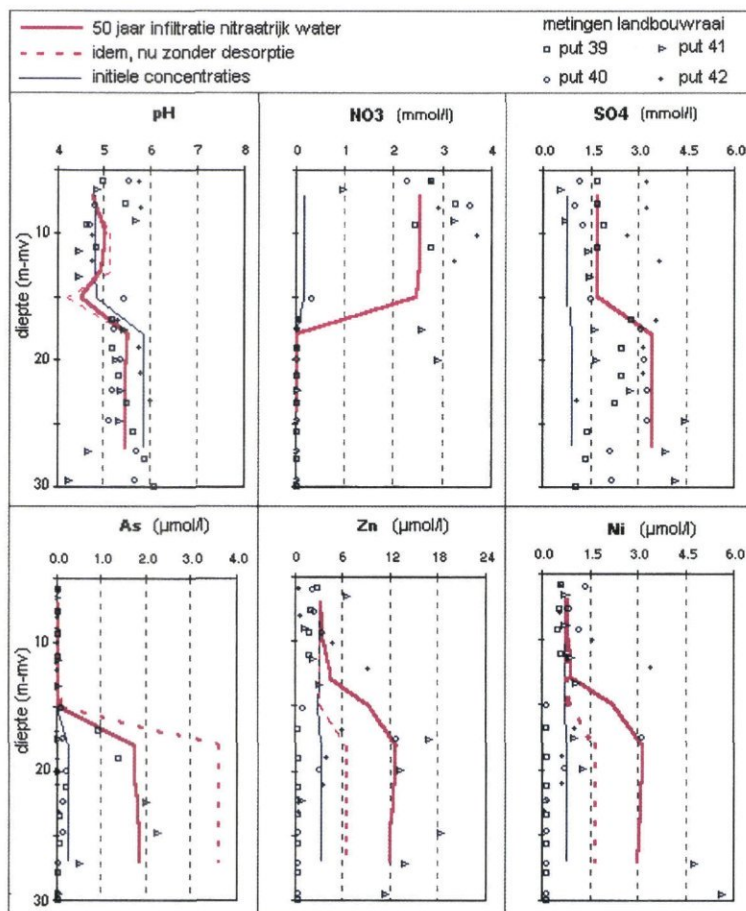
Voor de veldsituatie zijn dezelfde processen gemodelleerd als in de oxidatieproeven. De laageenheden (1e wvp, kleilaag en 2e wvp) zijn

geschematiseerd over meerdere rekencellen. De reactieve samenstelling van de bodem is afgeleid van de totaalanalyses en extracties die voor de sedimentmonsters zijn uitgevoerd. Over het gehele bodemprofiel is uitgegaan van een verticale wegzijging van 0,5 m/j. De kwaliteit van het infiltrerende landbouwwater is afgeleid van de metingen in de ondiepe mini-filters in het landbouwgebied. Dit is een resultante van de atmosferische depositie, bemesting en bodemprocessen in de onverzadigde zone. De kwaliteit van het oorspronkelijk infiltrerende water (het ondiepe grondwater voor de periode van intensieve bemesting) is gelijk gesteld aan het ondiepe grondwater in het aangrenzende bosgebied. Voor zink en nikkel zijn de concentraties in het onbelaste grondwater gelijkgesteld aan die van het landbouwwater.

De verticale grondwaterstroming en verblijftijdsverdeling over het profiel zijn door de sterk variabele doorlatendheden binnen het watervoerend pakket en de plaatselijk niet

Afb. 1: Modelresultaten PHREEQC-2 oxidatieproeven met zuurstof.





Afb. 2: PHREEQC-modellering veldsituatie. De hoge nitraatgehalten in het ondiepe grondwater verdwijnen door pyrietoxidatie. Hierdoor nemen de gehalten van sulfaat, arseen, nikkel en zink sterk toe. Desorptie treedt vooral op door de hoge zoutlast van het ondiepe grondwater.

aanwezige kleilaag erg onzeker. Daarom zijn tijdens de ijkung de analyses van de minifilters over de gehele landbouwraai in zijn totaliteit bekeken. De gehanteerde modelparameters zijn voor de belangrijkste processen weergegeven in tabel 1. De modelresultaten voor 50 jaar infiltratie van landbouwwater zijn weergegeven in afbeelding 2.

De modelparameters voor de veldsituatie zijn alleen aangepast als het totale beeld van gemeten waarden duidelijk afwijkt van berekende waarden. Tijdens een gevoeligheidsanalyse zijn diverse modelparameters gevarieerd, zoals de coëfficiënten voor kationuitwisseling, de initiële hoeveelheid ijzerhydroxides en de CEC. Ook is de reactiekinetiek van de pyrietoxidatie en initiële hoeveelheid ervan gevarieerd (zie kader) en zijn diverse opties aangehouden voor de (onzekere) aannames over de kwaliteit van het initiële (onbelaste) grondwater. De meest gevoelige parameters blijken de verzadigingsindex voor ijzerhydroxide

(zuurgraad en arseen), CEC (kalium) en de initiële samenstelling van het infiltrerende water (nikkel en zink) te zijn.

De gemodelleerde veldsituatie laat zien dat de berekende concentraties binnen de ranges liggen die in de landbouwraai worden gemeten. Net als in de oxidatieproeven blijkt desorptie in belangrijke mate bij te dragen aan

de verhoogde gehalten aan nikkel en zink. De aandrijvende kracht van de desorptie is echter vooral de hoge zoutlast (met name calcium en kalium) van het landbouwwater. Hierdoor is ook zonder verzuring mobilisatie door desorptie mogelijk. Het berekende aandeel nikkel en zink dat vrijkomt door desorptie is vrij ongevoelig voor variatie van de meeste modelparameters. Het aandeel is wel sterk afhankelijk van de verhoudingen van nikkel en zink ten opzichte van de totale som aan kationen van het initiële water. Het landbouwwater is relatief armer aan nikkel en zink ten opzichte van de totale som kationen dan het oorspronkelijke water. Ook gegevens uit het Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit⁶⁾ wijzen op relatieve lage gehalten aan nikkel en zink, ten opzichte van de totale zoutlast in het bodemwater in de intensief bemeste landbouwgebieden, in vergelijking met onbemeste gebieden. Tijdens indringen van infiltrerend landbouwwater ontstaat dan een nieuw evenwicht met het uitwisselingscomplex waarbij de relatief lage concentraties door (extra) desorptie wordt gecompenseerd.

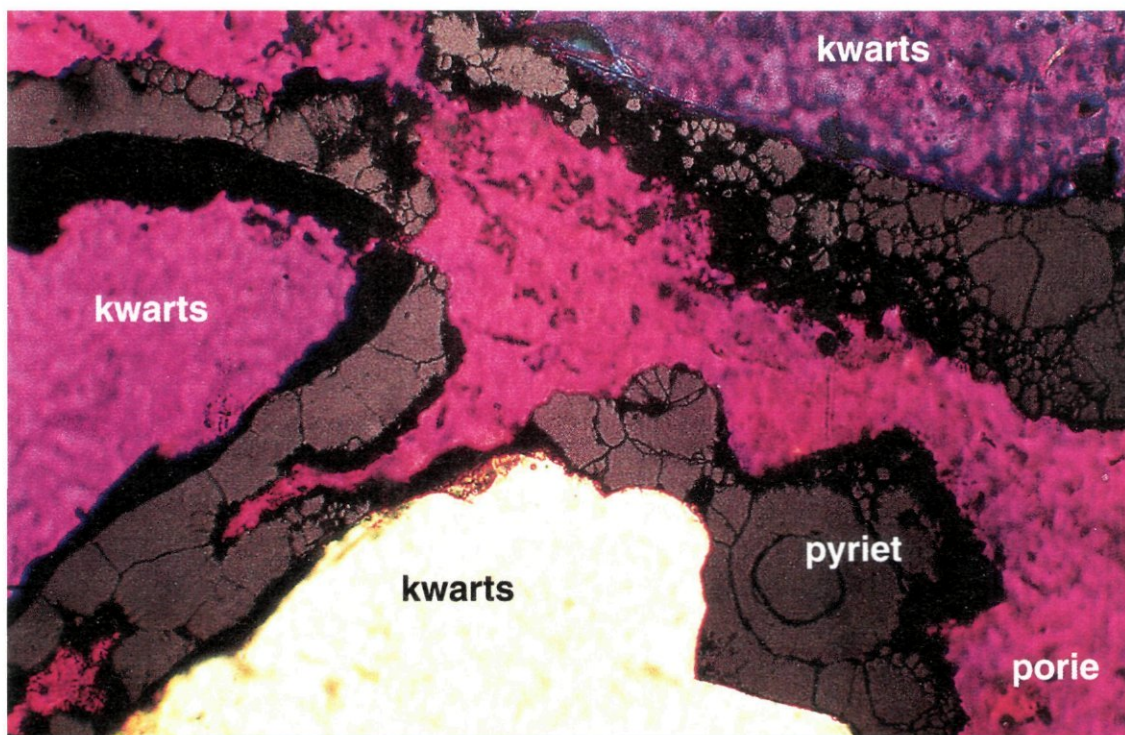
Pyrietoxidatie of desorptie

De geochemische modelberekeningen tonen aan dat de pyrietoxidatie door zuurstof leidt tot een sterke zuurproductie. Hiermee worden nikkel en zink van het adsorptiecomplex verdrongen. Desorptie is dan naast pyrietoxide een belangrijke bron voor nikkel en zink. In het grondwater onder het landbouwgebied wordt het pyriet hoofdzakelijk geoxideerd door nitraat. Op de meeste plaatsen in de Oostrum aquifer lijkt hierbij geen verzuring op te treden. De pyrietoxidatie lijkt de enige bron voor arseen, dat deels mobiel (in oplossing) blijft, maar deels wordt gebonden aan ijzeroxides. Naast pyrietoxidatie levert desorptie door kationuitwisseling hier een belangrijke bron. De aandrijvende kracht van desorptie van nikkel en zink zijn de sterk verhoogde concentraties aan macro-kationen zoals calcium en kalium in het infiltrerende landbouwwater.

Dit kan een nieuw licht werpen op de problematiek van vermessing. Deze is voor de bescherming van het grondwater namelijk

Tabel 1. Modelparameters PHREEQC-modellen belangrijkste processen.

parameters	oxidatieproef zuurstof	veldsituatie	
		wvp1 kleilaag	wvp2
pyrietgehalte	0,13 %	<<	0,13 %
ijzerhydroxides (SI goethite)	1,0	1,0	1,0
CEC (meq/100 g)	0,2	0,2	0,2
bindingsplaatsen ijzerhydroxides	0,2 (zwakke binding) en 0,005 (sterke binding)		
fractie As, Zn en Ni in pyriet	As 0,4 % / Zn 0,38 % / Ni 0,1 %		



Afb. 3: Met pyriet verkit zand uit de ondergrond van Oostrum. (Lichtmicroscop opname, vergroting 250 maal).

sterk gericht op de reductie van de nitraatuitspoeling. Men zou kunnen denken dat het diepe grondwater weinig wordt belast als het infiltrerende landbouwwater lage gehalten aan nitraat en zware metalen bevat. Indien het infiltrerende water echter wel veel calcium- en kalium-zouten bevat, zal desorptie door kationuitwisseling een ongewenste toename van de zware metalen geven.

Conclusies

Met PHREEQC-2 is de complexe geochemische situatie te Oostrum gemodelleerd. In combinatie met laboratoriumproeven geeft dit een goed inzicht in de reactieve samenstelling van de bodem. Juist hierover is in de praktijk

nog weinig bekend, terwijl het wel essentieel is voor het beleid van bodembescherming. Door de geochemische processen te kwantificeren komt naar voren dat de zware metalen zink en nikkel zowel door desorptie als pyriet-oxidatie in het diepe grondwater kunnen komen. Kationuitwisseling door verhoogde gehalten aan macro-kationen als calcium en kalium is hierbij het belangrijkste desorptieproces. Dit inzicht is belangrijk voor het bodembeschermingsbeleid en de aanpak van de vermistingsproblematiek.

LITERATUUR

- 1) Parkhurst D. en C. Appelo (1999). PHREEQC-version 2 etc, US Geological Survey Water Resources.

- 2) Appelo C., E. Verweij en H. Schaefer (1998). A hydrogeochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand. *Applied geochem.* nr. 13, pag. 257-268.
- 3) Williamson M. en J. Rimstidt (1994). The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, nr. 24, pag. 5443-5454.
- 4) Helvoort P. van (1998). Pyrite decomposition as a possible source of arsenic, nikkel and zinc in groundwater. Universiteit Utrecht, faculteit Aardwetenschappen.
- 5) Lichtner P., C. Steefel en E. Oelkers (1996). Reactive transport in porous media. *Reviews in mineralogy*.
- 6) Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit. RIVM-rapportages meetresultaten 1993, 1994 en 1995.

advertentie

vakblad over riolering en afvalwaterbeheer

riotech

Een nieuw vakblad over riolering en afvalwaterbeheer

Abonneren?

Wanneer u nu een abonnement neemt ontvangt u riotech tot 1 januari 2002 voor slechts f 99,- U kunt hiervoor contact opnemen met Wout Schouten, tel. 010 - 427 41 00.

Riotech

Zuiver over rioleringstechniek.

onafhankelijk

deskundig

objectief

compleet