

NOTA 959

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen

ICW-nota 959
Team Integraal Waterbeheer
Centrum Water & Klimaat
Alterra-WUR
mei 1977

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

MOBILITEIT VAN ZWARE METALEN IN DE GROND

ONDER EEN VUILNISSTORT

D. Beker

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, 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.

Deze werkzaamheden werden verricht in het kader van een ingenieursstudie van 6 maanden voor het vak Bodemverontreiniging van de afdeling Landbouwscheikunde van de Landbouwhogeschool.

Graag wil ik de hr. Rijtema danken voor de mogelijkheden, die hij me geboden heeft om op de afdeling Waterkwaliteit werkzaamheden te verrichten in het kader van mijn ingenieursstudie.

In het bijzonder gaat mijn dank uit naar de hr. J. Hoeks, als mijn persoonlijk begeleider in deze werkzaamheden, wiens raad en daad mij altijd ter beschikking stonden.

Voor de hulp bij het laboratoriumwerk dank ik de hr. J. Harmsen, en verder alle medewerkers die mij hebben bijgestaan.

I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. GEDRAG EN TRANSPORT VAN EEN AANTAL ZWARE METALEN IN DE BODEM	3
2.1. Bronnen van verspreiding	3
2.2. Complexvorming	4
2.3. Adsorptie en precipitatie	13
2.4. Transportprocessen	14
3. OPZET EN UITVOERING VAN DE EXPERIMENTEN	18
3.1. Werkwijze kolomproef	18
3.2. Analyses van de kolomproef	21
3.3. Schudproeven	24
4. RESULTATEN	25
4.1. Doorbraakcurves	25
4.1.1. Chemisch zuurstofverbruik	26
4.1.2. Zuurgraad	27
4.1.3. De zware metalen Pb, Cu, Cd, Ni, Zn en Fe	29
4.2. Effect van complexvorming op adsorptie (schudproeven)	33
4.3. Berekende diffusie/dispersie-coëfficiënten en doorbraakcurven	37
4.3.1. Diffusie/dispersie	37
4.3.2. Doorbraakcurven	39
5. CONCLUSIES	42
LITERATUUR	44

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

1. INLEIDING

De verwijdering van vaste afvalstoffen d.m.v. storten is een methode, die in Nederland nog veel wordt toegepast. Eén van de milieuhygiënische problemen, die zich daarbij kunnen voordoen, betreft de verontreiniging van het grondwater.

Het jaarlijks neerslagoverschot (in Ned. $\pm$ 300 mm) percoleert door de stort heen en dringt de bodem binnen. Tijdens het percoleren kunnen allerlei stoffen uit de stort met het water worden meegevoerd. In de onderstaande tabel is een overzicht gegeven van de hoeveelheden van een aantal componenten, die zich in het percolatiewater kunnen bevinden.

Tabel 1. Chemische samenstelling van percolatiewater van vers gestort afval

Componenten		S.V.A. (1974)	ZANONI (1973)	MEAD en WILKIE (1972)
COD	mg/l	63 900	-	-
BOD	"	-	33 100	32 400
Cl	"	3 950	1 810	2 240
SO ₄	"	1 740	560	630
HCO ₃	"	14 430	-	-
Organisch NH ₄ -N	"	390	320	550
Anorganisch NH ₄ -N	"	1 410	790	845
NO ₃ -N	"	-	-	-
Totaal PO ₄	"	25,5	9,6	-
Ortho PO ₄	"	6,8	-	-
Totaal Fe	"	1 590	270	305
Ca	"	2 625	2 190	-
Mg	"	450	340	-
Na	"	2 990	1 470	1 805
K	"	1 800	1 115	1 860
Zn	"	30	-	5,6
Ni	"	1,05	-	-
Cd	"	0,25	-	-
Cr	"	0,12	-	-
Pb	"	0,30	-	-
Cu	"	0,30	-	-
pH	"	5,7	-	-
EC (25°C)	µS/cm	32 400	-	-

Tijdens het transport van het percolatiewater door de bodem, kunnen er zich allerlei processen afspelen tussen bodem en percolatiewater:

- microbiologische omzettingen
- adsorptie aan klei en humusbestanddelen
- complexvorming
- precipitatie

- filtratie
- diffusie/dispersie verschijnselen

Door al deze processen zullen de oorspronkelijke gehalten der componenten in het percolatiewater in meer of mindere mate veranderen, meestal afnemen. Het Cl^- -ion neemt alleen aan de diffusie/dispersie verschijnselen deel en wordt vaak als tracer gebruikt voor de maximale verbreiding van de verontreiniging. Om na te gaan hoe snel deze processen zich kunnen voltrekken, wordt kolomonderzoek gedaan. Hieruit kan men m.b.v. gevonden 'doorbraakcurven' een indruk krijgen omtrent de mobiliteit c.q. immobiliteit van een aantal componenten.

Door hun onderlinge overeenkomst t.a.v. het deelnemen aan bovenstaande processen en tevens vanwege hun toxicologische betekenis bij verspreiding in het grondwater (drinkwatervoorziening !), is in dit onderzoek gekeken naar een aantal zware metalen t.w. Pb, Cu, Cd, Ni, Zn en Fe. Hun mobiliteit is nagegaan in een nagebootste situatie onder een vuilnisstort in een humusrijk en een humusarm zand.

2. GEDRAG EN TRANSPORT VAN EEN AANTAL ZWARE METALEN IN DE BODEM

Aan de hand van literatuur over zware metalen zullen nu enkele aspecten, voor zover deze voor dit onderzoek van belang zijn, nader worden besproken. Hierbij zal vooral veel aandacht besteed worden aan de mogelijkheid van complexvorming.

2.1. Toepassingen en bronnen van verspreiding van Pb, Cu, Cd, Ni en Zn

Teneinde een indruk te krijgen van de soort afvalstoffen, waarin hoge gehalten aan zware metalen kunnen voorkomen, wordt hier een opsomming gegeven van die industriële processen of produkten, waarin zware metalen worden verwerkt.

Pb: in de automobiellindustrie in o.a. accu's en benzine; op kleinere schaal in pesticiden, in de kleurstof- en metaalindustrie en bij verbranding van steenkool en olie.

Cu: in lageringen met tin, lood, zink, nikkel en aluminium; in elec-

trische apparatuur (bedrading); in boilers, autoradiatoren, kookpannen (hoog warmtegeleidingsvermogen); additief van veevoerders in varkens- en kippenmest; in een fungicide als Bordeaux pap.
Ni: bij de productie van staal en legeringen; in kleurstoffen, cosmetische producten, batterijen en elektrische contacten.
Zn: in inkt, copieerpapier, cosmetische artikelen, verven, linoleum en legeringen (gegalvaniseerde materialen voor watervoorziening).

Verschillende van de bovengenoemde produkten kunnen, als zij het afvalstadium bereikt hebben, op een vuilnisstort terecht komen.

2.2. Complexvorming

De processen, die zich, m.b.t. de zware metalen, kunnen afspelen wanneer het percolatiewater door de bodem heen loopt, zullen hier wat nader worden beschouwd.

A. Complexvorming:

De mogelijkheid van organische stof om stabiele combinaties met metaalionen van de transitie-metalen te vormen is al lang bekend. Hierbij komt de term complexering (= vorming van complexe, ingewikkelde chemische verbindingen) naar voren. M.b.t. grote organische moleculen wordt vaak de term chelatering gebruikt. Deze is te definiëren als de evenwichtsreactie tussen een metaalion en een complexerend agens (= ligand), gekarakteriseerd door de vorming van meer dan één band tussen het metaalion en een molecuul van het ligand, resulterende in de vorming van een ringstructuur, die het metaalion incorporeert.

De zware metalen kunnen, indien in contact met humus, of wel gecompliceerd (irreversibel) of geadsorbeerd (reversibel) worden. De humus in de grond bestaat uit chemische en biologische omzettingen van de oorspronkelijke ruwe organische stof. Deze humusachtige componenten bestaan uit sterk zure polyelectrolyten van hoog moleculair gewicht (M.W.: 1000 - 30 000): amorf, variërende uitwendige dimensies (krullende en strekkende polymeerketens), groot intern soortelijk oppervlak, variable lading, sterke neiging tot complexvorming.

Een verder onderscheid in de humusachtige componenten:

- humuszuren: de bestanddelen, die geëxtraheerd kunnen worden met alkalische oplossingen en neerslaan bij aanzuren (zie fig. 1);
- fulvozuren: de bestanddelen, die geëxtraheerd kunnen worden met alkalische oplossingen en bij aanzuren in oplossing blijven.

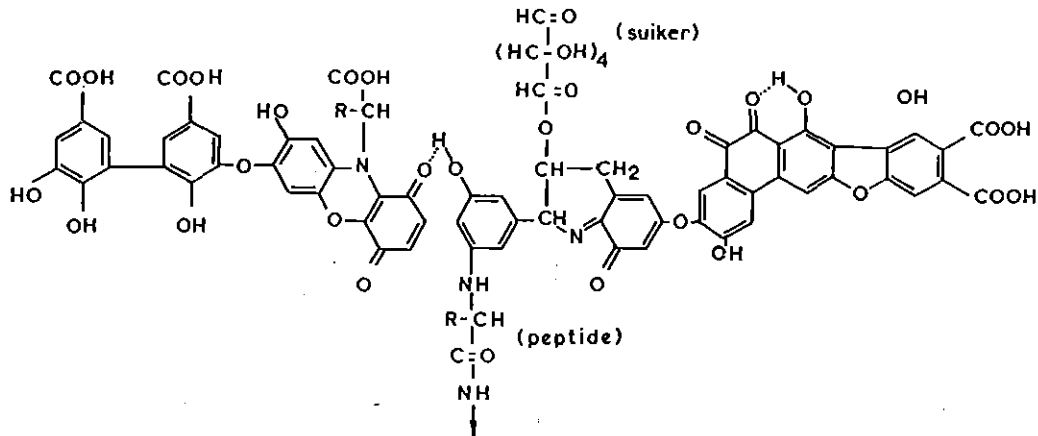


Fig. 1. Voorstelling van de structuur van een humuszuurmolecuul
 (STEVENSON, 1972).

Fulvozuren zijn t.o.v. humuszuren gekenmerkt door een veel lagere graad van polymerisatie en daardoor lager moleculair gewicht; ze hebben bovendien een zuurder karakter door de grotere aantallen carboxylgroepen en fenolische OH-groepen.

De organische componenten in de bodem, die stabiele complexen met metaalionen kunnen vormen zijn globaal te verdelen in:

1. Een serie complexe polymeren, die gevormd zijn door secundaire synthese reacties en die geen gelijkenis meer vertonen met de uitgangsubstanten. Deze zijn de bovengenoemde humusachtige componenten. De metaalionen vormen vnl. met de humuszuren onoplosbare combinaties. De fulvozuren zijn veel beter oplosbaar in water.
2. Biochemische stoffen van het type, dat zich in levende organismen bevindt, zoals polyphenolen, organische zuren, aminozuren, peptiden, proteïnen en polysachariden. Zij vormen meestal oplosbare complexen.

De mate van stabiliteit van een gevormd chelaat is af te leiden uit de waarde van de stabiliteitsconstante K:



waarin

M = metaalion; A = organische ligand

j = aantal metaalionen per molecuulcomplex (chelaat)

i = aantal moleculen ligand per molecuulcomplex

Factoren, die invloed hebben op de mate van stabiliteit (LEHMAN, 1963):

I. Het metaalion. In veel chelateringsreacties hebben de gevormde banden een ionkarakter - in die gevallen neemt de stabiliteit i.h.a. toe met afnemende grootte van het metaalion (van dezelfde kolom en lading in het periodieke systeem). B.v. Ca vormt stabielere chelaten dan Sr. De stabiliteit neemt i.h.a. ook toe met toenemende lading van het metaalion (d.i. één reden waarom Fe^{3+} stabielere chelaten vormt dan Fe^{2+}).

Soms is de metaal-ligand band helemaal covalent: in die gevallen is er een toenemende stabiliteit met toenemende electronegativiteit van het metaalion. (b.v. gaande in het periodieke systeem van Ca naar Zn; uitzonderingen hierop worden verklaard door de zgn. 'kristalveld theorie': er is een bijkomende stabilisatie-energie, die resultaat is van wisselwerkingen van elektronenbaanfuncties (SEBERA, 1972). Het zou te ver voeren om dit uitgebreid te behandelen.

II. De ligand. Het effect van de ligand op de stabiliteit van een complex/chelaat komt tot uitdrukking in:

a. het aantal ringen. Meestal is er een toenemende stabiliteit met toenemend aantal ringen, gevormd door een molecuul ligand en het metaalion. Dit wordt geïllustreerd in fig. 2, welke stabiliteitsconstanten weergeeft van enkele stikstofcomplexen van koper.

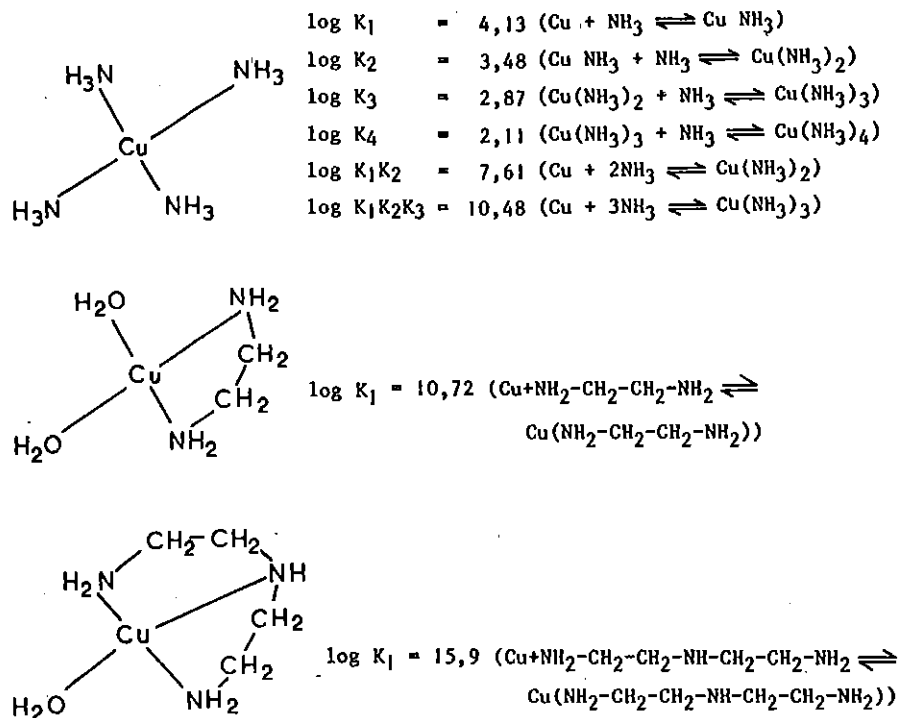


Fig. 2. Stabiliteitsconstanten voor verschillende stikstofbevattende componenten met Cu (II).

Het is interessant de log K₁K₂ van 2 molen ammonia te vergelijken met de log K₁ van ethyleendiamine (NH₂-CH₂-CH₂-NH₂). Hier ziet men dat het verbinden van de 2 stikstofatomen d.m.v. een ethyleengroep aan Cu en daarbij het gevormd worden van een ringstructuur, resulteert in een veel grotere stabiliteit dan i.g.v. de binding van 2 molen van ammonia aan Cu. Op dezelfde manier kan men de log K₁ van ethyleentriamine (NH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂) aan Cu vergelijken met de log K₁K₂K₃ van 3 molen ammonia aan Cu.

- b. de grootte van de ligand ring. Voor alifatische groepen is de vijfring het meest stabiel. Er zijn ook zesringen, die stabielere zijn - dit zijn liganden met aromatische ringen, waar de hoeken groter zijn of waar resonantie (het verschijnsel, dat de 'toestand' der moleculen van een stof in ligt tussen een aantal 'grensformules', m.a.g. een extra stabilisatie- of resonantieenergie) mogelijk is.
- c. het donoratoom. Een vergelijking van 3 verschillende donoratomen (O, N en S) wordt gegeven in tabel 2.

Tabel 2. $\log K_{MA}$ waarden van enkele N-gesubstitueerde aminodiazijnzuren.

R-N(CH ₂ COOH) ₂				
R	Ca	Cd	Co(II)	Zn
HOCH ₂ CH ₂ -	4.63	7.52	7.90	8.33
H ₂ NCH ₂ CH ₂ -	4.63	10.58	11.78	11.93
HSCH ₂ CH ₂ -	4.88	16.72	14.67	15.92

Ca, dat de neiging heeft om vnl. ion-bindingen te vormen, vertoont weinig verschil in stabiliteit met de 3 verschillende groepen. Zink, dat een neiging heeft om ook covalente bindingen te vormen, vertoont een preferentie voor stikstof boven zuurstof en voor zwavel boven stikstof.

d. stabilisering door resonantie. Illustratief hiertoe is fig. 3.

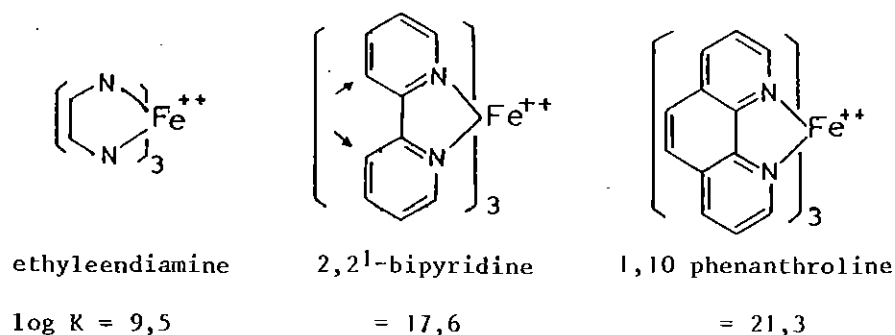


Fig. 3. Effect van resonantie op de chelaat-stabiliteit.

De stabiliteitsconstante van b.v. ethyleendiamine is aanzienlijk minder dan die van 2,2¹-bipyridine, een component die mogelijkheden biedt voor resonantie.

e. sterische effecten. Als er groepen worden gesubstitueerd in de 6 en 6¹ posities (pijltjes in fig. 3) bij 2,2¹-bipyridine, vermindert de stabiliteit door wederzijdse afstoting tussen de liganden.

f. entropie. Hiermee zijn enkele van de eerdergenoemde 'stabiliserende' factoren mee te verklaren. In veel chelateringsreacties worden negatieve en positieve ionen gecombineerd tot een neutraal geheel. Het resulterende complex heeft een veel zwakkere invloed op de oriëntatie van watermoleculen dan de originele ionen. Dit resulteert in een gunstige entropietoename en aangezien de enthalpyverandering (H) in dit soort reacties minder groot is, vindt er een afname van de vrije energie (F) plaats ($F=H-TS$; 2^e hfd.wet van de thermodynamica: F streeft naar een minimum!).

III. Het effect van de omgeving. I.h.a. geldt dat de stabiliteit afneemt bij verhoging van de temperatuur en bij verhoging van de ionsterkte. Een toename van de stabiliteit is te vinden bij een afnemen van de di-electrische constante van het oplosmiddel. Deze genoemde effecten zijn echter in praktische toepassingen van weinig belang. Het metaalion met de hoogste stabiliteitsconstante met het ligand zal het snelst chelateren.

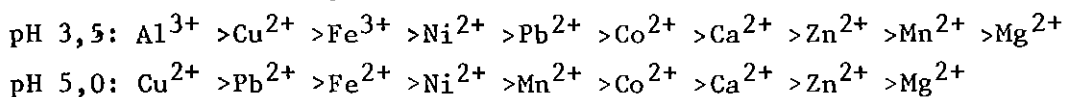
Bij het bekijken van het effect van andere anionen moet men rekening houden met de oplosbaarheidsproducten of de stabiliteitsconstanten van concurrerende complexen, die gevormd kunnen worden. Wanneer er 'sterke' chelaten worden gevormd zullen andere anionen vaak weinig effect hebben.

Een van de belangrijkste omgevingseffecten is de pH. Het waterstofion kan goed concurreren met het metaalion om de ligand in het geval dat de stabiliteitsconstante laag is. Voor E.D.T.A. worden metaalionen als Fe of Cu met een hoge stabiliteitsconstante relatief weinig beïnvloed door de pH.

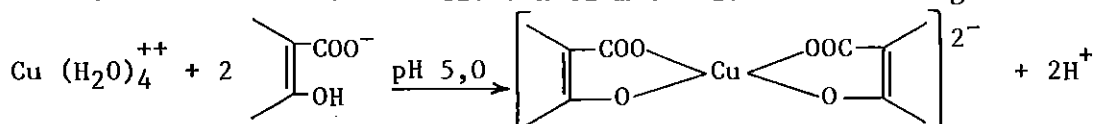
De grote moeilijkheid bij het bestuderen van complexvorming tussen humusachtige componenten en zware metalen is vaak de gebrekkige kennis van de chemische 'make-up' van de organische stof in de grond.

SCHNITZER ET AL (1969) vonden als belangrijke groepen in de organische stof van de grond: amino-, imino-, keto-, hydroxy-, thioether-, carboxyl- en fosfonaat groepen, die een aandeel kunnen hebben in de chelatering van metaalionen. De zijketens zijn meestal belangrijker voor het binden van metaalionen, dan terminale groepen.

SCHNITZER ET AL (1969) vonden de volgende stabiliteitsreeks van metaal-fulvozuur complexen:

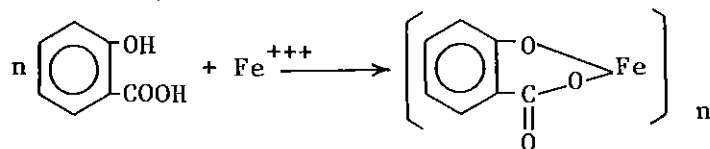


Schnitzer stelt de reactie van Cu met fulvozuur als volgt voor:



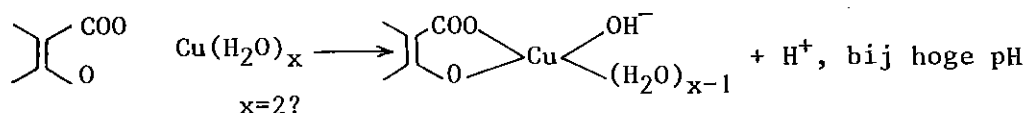
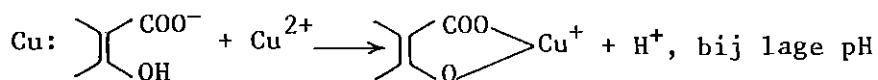
Er zouden 2 typen reacties zijn:

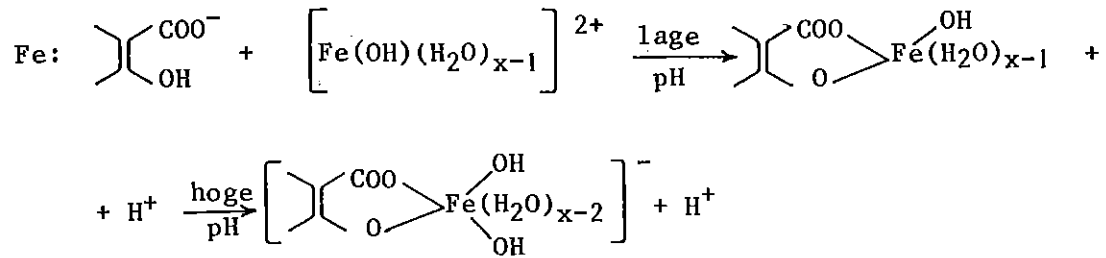
1. De belangrijkste reactie, waarin zowel $-\text{COOH}$ als fenolische OH -groepen gelijktijdig reageren, bijvoorbeeld de reactie van Fe^{3+} met salicylzuur:



2. Een minder belangrijke reactie, waarin de minder zure $-\text{COOH}$ -groepen (alcoholische hydroxylgroepen) betrokken waren.

VAN DIJK (1971) stelde dat de capaciteit van humuszuren om metaalionen te binden op z'n meest gelijk is aan het aantal titreerbare H^+ -ionen, gedeeld door de valentie van het betreffende metaalion. Hij veronderstelde o.a. de volgende reacties (via potentiometrische titraties gemeten pH-daling):





Om verschillende redenen wordt verondersteld, dat de humaten van metalen van de transitie-series (overgangsrreeksen i.v.m. elektronenconfiguratie in het periodiek systeem der elementen: atoomnr. 21 t/m 30; 39 t/m 48; 57 t/m 103) bij hoge pH hydroxocomplexen vormen (H^+ -ion dissociërend van watermoleculen, covalent aan metaalion).

Van Dijk stelt op basis van de pH-daling dat bij pH5 geen groot verschil optreedt in bindingssterkte voor de divalente ionen Ba, Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Fe en Zn (in deze volgorde een lichte toename). In de genoemde volgorde worden deze metalen moeilijker vervangen door alkali- of aardalkali-ionen. Tussen de bodem humuszuren zou, volgens van Dijk, slechts weinig verschil zijn in de sterkte van de cation-binding. Tussen de synthetische complexvormers (E.D.T.A.) en de humuszuren bestaat wel verschil door het zuurdere karakter van eerstgenoemde stoffen.

Eenvoudiger complexe verbindingen kunnen b.v. ook gevormd worden met anorganische anionen zoals met OH^- en Cl^- . HAHNE EN KROONTJE (1973) hebben hier berekeningen over gedaan. Ze berekenden de fractionele verdeling van het totaal Cd, Zn en Pb over resp. Cd^{2+} , Zn^{2+} en Pb^{2+} en een aantal complexen als functie van resp. de pH en Cl^- concentratie (fig. 4).

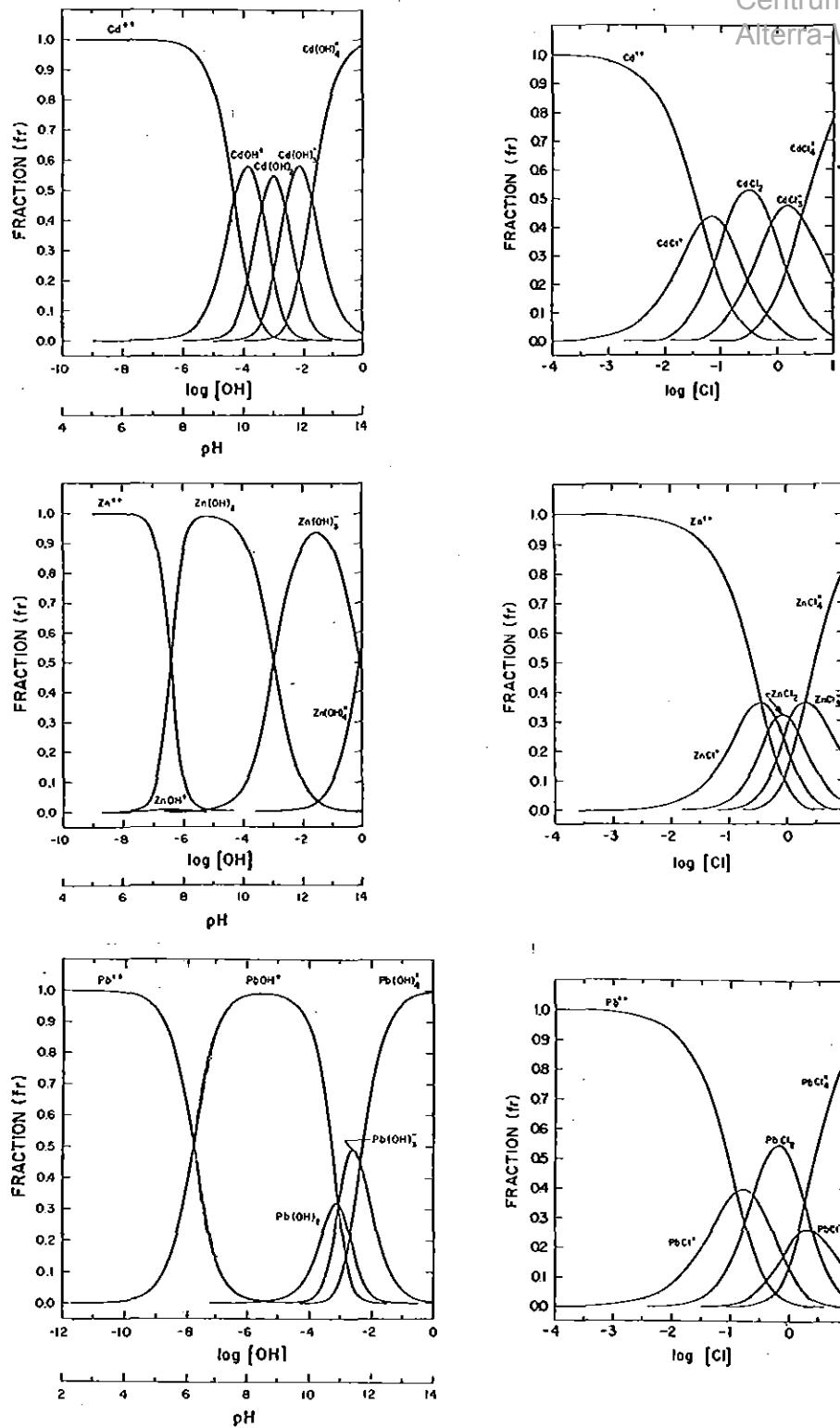


Fig. 4. Verdeling van totaal Cd, Zn en Pb over resp. Cd^{2+} , Zn^{2+} en Pb^{2+} en verschillende hydroxide en chloride complexen als functie van resp. pH en Cl-concentratie (HAHNE en KROONTJE, 1973)

B. Microbiologische afbraak:

Microbiologische processen zijn afhankelijk van de mate van aëratie en de grondsoort. De bodem onder een vuilnisstort is veelal (tot op grote diepte) gereduceerd en waterverzadigd.

Uit de tabel in de Inleiding blijkt dat het percolatiewater een enorme hoeveelheid organische stof bevat ($\text{COD} \approx 64\,000 \text{ mgO}_2/\text{l}$). Deze organische stof wordt, afhankelijk van de verblijftijd, anaëroob afgebroken. Hierbij ontstaan verschillende eindproducten, zowel organische (CO_2 , CH_4 , H_2) als anorganische (NH_4^+ , Fe^{2+} , S^{2-}). In de bodem onder een stort zijn CO_2 -gehalten gemeten van 30-40%. Ook in de stort zelf vinden microbiële omzettingen plaats, o.a. de bekende boterzuurgisting, waarbij grote hoeveelheden alifatische organische zuren ontstaan (o.a. azijnzuur, boterzuur, propionzuur).

Deze afbraak van organische stof kan invloed hebben op de complexering van zware metalen:

- de oplosbare microbiologische omzettingsproducten kunnen de zware metalen complexeren en aldus hun mobiliteit verhogen
- bij snelle microbiologische afbraak zullen de zware metalen in de bodem eerder worden vastgelegd.

2.3. Adsorptie en precipitatie

Naast complexvorming zijn electrostatistische adsorptie en chemisorptie aan negatieve ladingsplekken op de bodemcolloïden en de evenwichtsinstelling met de verschillende vaste fasen de belangrijkste processen waarmee rekening dient te worden gehouden.

Door gebruik te maken van evenwichtsvergelijkingen, afgeleid uit thermodynamische beschouwingen, kunnen relaties beschreven worden tussen concentraties van metaalionen in oplossingen en die in de verschillende vaste fasen. Deze relaties worden dan uitgedrukt als functie van de belangrijkste parameters (pH, Eh, pCO_2), die zo'n verdeling reguleren. Hiermee kunnen dan oplosbaarheidsdiagrammen worden geconstrueerd.

Zware metalen kunnen ook nog geadsorbeerd worden aan Fe- en Al-oxides/hydroxides. Indien de pH van het medium groter is dan $\text{pH}_{\text{z.p.c}}$ (z.p.c = zero point of charge), dan is het oxide/hydroxide negatief

geladen en indien $pH < pH_{z.p.c.}$ positief geladen. MORTVED ET AL (1972) vermelden voor de $pH_{z.p.c.}$ van Fe_2O_3 het traject van 4,8-6,0. KINNIBURGH ET AL (1976) vonden dat vers geprecipiteerde Fe- en Al-gelen ($pH_{z.p.c.}$ 8,1 resp. 9,4) divalente kationen specifiek adsorberen. Zij vonden de volgende selectiviteitsvolgorde (lagere pH grotere selectiviteit) voor het Fe-gel: $Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Co > Sr > Mg$ en voor het Al-gel: $Cu > Pb > Zn > Ni > Co > Cd > Mg > Sr$.

2.4. Transportprocessen

T.a.v. diffusie/dispersieverschijnselen kunnen we onderscheiden:

- convectieve diffusie (mechanische dispersie), veroorzaakt door stroming in het heterogene poriënstelsel in de bodem. In de grote poriën vindt stroming plaats met hoge snelheid en in de kleine poriën met lage snelheid. Het front van de opgeloste stof loopt dus vlugger door de grotere poriën dan door de kleinere poriën. Bovendien kunnen er zich in het poriënstelsel doodlopende poriën ("dead end pores") bevinden, waarin de opgeloste stof alleen via diffusie kan doordringen. Bovenstaande houdt in, dat het front van de opgeloste stof aan het eind van een kolom niet meer als een blokfront, maar als een breed diffuus front de kolom verlaat. De dispersie is sterk afhankelijk van de stroomsnelheid ($\approx$ recht evenredig met de stroomsnelheid).
- moleculaire diffusie (longitudinale diffusie): onder invloed van diffusie vindt een vervlakking van het aanvankelijke blokfront plaats, onafhankelijk van de stroomsnelheid.

Voor het transport van een ion k door een grondkolom geldt de conserveringsvergelijking:

$$\frac{\partial \theta c_k}{\partial t} = - \text{div } j_k + P_k$$

waarin

θ = vochtgehalte (m^3/m^3)

j_k = fluxdichtheid (keq/m^2t)

c_k = concentratie van ion k (keq/m^3)

P_k = productie/consumptie term van constituent k (keq/m^3t)

Hierbij is de flux j_k uit te schrijven als de som van de convectieve flux en de dispersie/diffusie flux:

$$j_k = j_k^e + j_k^D = J^V c_k - D \frac{\partial c_k}{\partial x}$$

waarin:

$$J^V = \text{volume flux (m}^3/\text{m}^2\text{t)}$$

$$D = \text{diffusie/dispersie coëfficiënt (m}^2/\text{t)}$$

De algemene stromingsvergelijking wordt nu, indien we de productie/comsumptie term weglaten en aannemen met een homogene grond te doen hebben ($D=\text{constant}$) en J^V constant houden:

$$\theta \frac{\partial c_k}{\partial t} + J^V \frac{\partial c_k}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c_k}{\partial x^2} \quad (1)$$

Indien we delen door θ , dan wordt de stromingsvergelijking:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + v^* \frac{\partial c_k}{\partial x} = D^* \frac{\partial^2 c_k}{\partial x^2} \quad (2)$$

waarin:

$$v^* = \frac{J^V}{\theta} = \text{filtersnelheid (m/t)}$$

$$D^* = \frac{D}{\theta} = \text{effectieve diffusie/dispersie coëfficiënt (m}^2/\text{t)}$$

Met de volgende randvoorwaarden voor een halfoneindig medium:

$$t > 0 \quad x = 0 \quad c = c_0$$

$$t = 0 \quad x > 0 \quad c = c_i$$

$$t > 0 \quad x \rightarrow \infty \quad c = c_i$$

is de oplossing:

$$C_e = \frac{c - c_i}{c_0 - c_i} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - v^* t}{2\sqrt{D^* t}} \right) + \exp \left(\frac{v^* x}{D^*} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + v^* t}{2\sqrt{D^* t}} \right) \right] \quad (3)$$

De laatste term in het rechterlid is een reflectieterm waarmee c gelijk gehouden wordt aan c_0 op $x=0$, terwijl er eigenlijk wel een diffusieflux bestaat.

Indien we nu de volgende dimensieloze variabelen definiëren:

$T = v^* t / L$ en $B = v^* L / D^*$ (ROSE EN PASSIOURA, 1971) dan is de oplossing van de stromingsvergelijking te herschrijven voor $x = L$:

$$C_e = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left\{ \frac{\sqrt{B}}{2\sqrt{T}} (1-T) \right\} + \exp(B) \operatorname{erfc} \left\{ \frac{\sqrt{B}}{2\sqrt{T}} (1+T) \right\} \right] \quad (4)$$

waarmee deze oplossing geldt voor een diepte $x=L$ in een halfoneindige kolom. Voor een kolom van eindige lengte L is deze oplossing niet juist, zeker niet voor kleine B -waarden. De juiste oplossing voor een eindige kolom geeft BRENNER (1962) in een algemene vorm en in tabellen ($1-C_e$ als functie van B en T). Hij gebruikte daarbij de volgende randvoorwaarden:

$$t > 0 \quad x = 0 \quad v^* - D \frac{\partial c}{\partial x} = v^* c_o$$

$$t = 0 \quad 0 < x < L \quad c = c_i$$

$$t > 0 \quad x = L \quad \partial c / \partial x = 0$$

Voor grote B -waarden zou men mogen verwachten dat de oplossingen voor een eindige kolom convergeren naar die voor een halfoneindige kolom, zoals ook blijkt uit onderstaande tabel (HOEKS, 1974).

Tabel 3. Berekening van de reflectieterm uit vgl. (1) bij verschillende B -waarden en vergelijking van de oplossingen van vgl. (4) met de exacte Brenner-oplossing (alles voor $T=1$)

B-waarde	Reflectieterm voor $T=1$ $\frac{1}{2} \exp(B) \operatorname{erfc}(\sqrt{B})$	C_e volgens vgl. (1) voor $T=1$	C_e volgens Brenner bij $T=1$
5	0,116	0,616	0,604
10	0,085	0,585	0,582
25	0,055	0,555	0,554
50	0,040	0,540	0,540
100	0,029	0,529	0,529
200	0,020	0,520	0,520
∞	0	∞)	0,500

∞) niet gedefinieerd voor $T=1$, voor $B=\infty$ is $C_e = 0$ als $T < 1$ en $C_e = 1$ als $T > 1$ (discontinue functie).

De in de Inleiding genoemde doorbraakcurven worden meestal grafisch weergegeven door C_e tegen T uit te zetten oftewel C_e tegen

$$T = \frac{v^* t}{L} = \frac{J V_t}{\theta L} = \frac{J V_{t,0}}{\theta L_0} = \frac{V}{V_0}, \text{ waarin}$$

V = totale effluentvolume (m^3)
 V_0 = totale vochtinhoud van de kolom (m^3)
 O = oppervlakte van de kolomdoorsnede (m^2)

Indien de reflectieterm in vgl. (4) werd weggelaten zou C_e gelijk aan 0,5 zijn voor $V/V_0=1$, d.w.z. als de vochtinhoud in de kolom juist één keer is vervangen. Uit tabel 2 valt af te lezen dat voor hoge B-waarden de reflectieterm klein zal zijn en dan is $C_e \approx 0,5$ voor $V/V_0 = 1$.

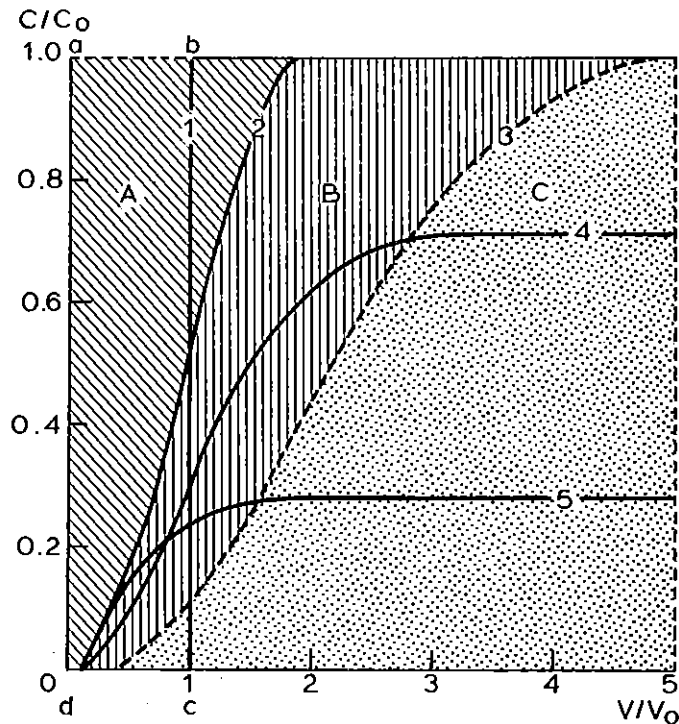


Fig. 5. Enkele doorbraakcurven: 1) massastroming 2) massastroming + diffusie + dispersie 3) idem + adsorptie 4) idem + microbiologische afbraak 5) idem + precipitatie.

In fig. 5 zijn enkele vormen van doorbraakcurven weergegeven:

- 1) Blokfront: zonder diffusie + dispersie; alleen massastroming ($J^V.c$), opp. van de rechthoek abcd is de hoeveelheid in oplossing in de kolom;
- 2) Massastroming + diffusie + dispersie (b.v. Cl^-): opp. A is de hoeveelheid in oplossing in de kolom (= opp. abcd);
- 3) Met adsorptie: het ion loopt vertraagd door de kolom;
- 4) Met microbiologische afbraak: b.v. afbraak van organische stoffen;

5) Met precipitatie: overschrijding van de evenwichtsconcentratie met een vaste fase b.v. $\text{FeS(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{aq.})}^{2+} + \text{S}_{(\text{aq.})}^{2-}$

Uit de doorbraakcurven is te berekenen hoeveel de totale adsorptie van een ion in een kolom is geweest: dit is nl. oppervlak B (gearceerd, zie fig. 3) tussen de curven 2 en 3:

Totaal toegevoegd: Vc_0

Totaal opgevangen: $\int_0^V c \, dV$

Achtergebleven in kolom: $Vc_0 - \int_0^V c \, dV$

Totaal in oplossing: $V_0 c_0$

Totaal geadsorbeerd: $(V-V_0)c_0 - \int_0^V c \, dV = V_0 c_0 \left\{ \left(\frac{V}{V_0} - 1 \right) - \int_0^{V/V_0} \frac{c}{c_0} d \frac{V}{V_0} \right\}$

$$= V_0 c_0 \left\{ \int_0^{V/V_0} \frac{V}{V_0} d \frac{V}{V_0} - \int_0^1 d \frac{V}{V_0} - \int_0^{V/V_0} \frac{c}{c_0} d \frac{V}{V_0} \right\}$$

$$= V_0 c_0 \left\{ \text{opp. (A+B+C)} - \text{opp. A} - \text{opp. C} \right\}$$

$$= V_0 c_0 (\text{opp. B})$$

Uit de doorbraakcurven is eveneens de distributiecoëfficiënt te berekenen nl. $R_D = \frac{\text{hoeveelheid geadsorbeerd}}{\text{hoeveelheid in oplossing}}$

Voor curve 3 wordt dit: $\frac{\text{oppervlak B}}{\text{oppervlak A}} = \int_0^{V/V_0} \frac{V}{V_0} d \frac{V}{V_0} - \int_0^1 d \frac{V}{V_0} - \int_0^{V/V_0} \frac{c}{c_0} d \frac{V}{V_0}$

We zien direct dat de distributiecoëfficiënt voor Cl^- gelijk is aan 0.

3. OPZET EN UITVOERING VAN DE KOLOMEXPERIMENTEN

Om een indruk te krijgen van de mobiliteit van zware metalen onder een vuilnisstort zijn kolomproeven en schudproeven uitgevoerd.

3.1. Werkwijze kolomproef

Er is bij de uitvoering van de kolomproeven getracht om de situatie onder een vuilnisstort zo nauwkeurig mogelijk na te bootsen:

- de grond werd waterverzadigd gehouden door van onderen in de kolom het percolatiewater toe te voeren.
- grondkolom werd anaeroob gehouden met een N_2/CO_2 mengsel (ca. 33% CO_2) waarbij CO_2 is toegevoegd om de situatie vergelijkbaar te maken met die onder een vuilnisstort.

Er zijn 2 grondsoorten in behandeling genomen n.l. een humusarm zand (Veluwezand) en een humusrijk zand (podzol). De gronden zijn vooraf gezeefd en goed gemengd. Daarna zijn de gronden luchtdroog in 4 kolommen (2 grote en 2 kleine) gebracht, waarbij gewicht en hoogte van de grondkolom zijn gemeten (zie tabel 3).

Aangezien alle 4 kolommen dezelfde hoeveelheid percolatiewater continue toegevoerd zouden krijgen (≈ 100 ml/dag), zijn voor elke grondsoort een grote en een kleine kolom genomen. Door het toepassen van de kleine kolommen bestaat de mogelijkheid om zware metalen met een geringe mobiliteit in de grond, na een bepaalde periode toch nog 'doorgespoeld' te krijgen.

In eerste instantie zijn de kolommen enige malen doorgeblazen met het N_2/CO_2 mengsel om alle aanwezige lucht uit de grond te verdrijven. Daarna zijn de kolommen enige malen doorgespoeld met anaeroob, gedestilleerd water met dezelfde toevoersnelheid als later het percolatiewater wordt toegevoegd (vochtgehalte komt in evenwicht met de toevoersnelheid).

Tabel 4. Lengte, diameter, volume en totaal vochtgehalte van de grondkolommen.

kolomnr.	grondsoort	lengte grondkolom (cm)	diameter kolom (cm)	volume grondkolom (cm^3)	totaal vochtgehalte V_0 (cm^3)
1	humusrijk	18,25	10	1433	683,0
2	humusarm	20,60	10	1618	549,1
3	humusrijk	10,75	5,9	294	136,4
4	humusarm	10,95	5,9	299	139,0

Het totale vochtgehalte (V_0) is bepaald als het verschil in gewicht van de kolommen voor de toevoer van gedestilleerd water en na

afsluiting van de proef. Tevens is na afloop van de proef de lengte van de grondkolom gecorrigeerd voor het 'inzakken' van de grond (zie tabel 4). In fig. 6. is een schematisch overzicht van de kolommen gegeven.

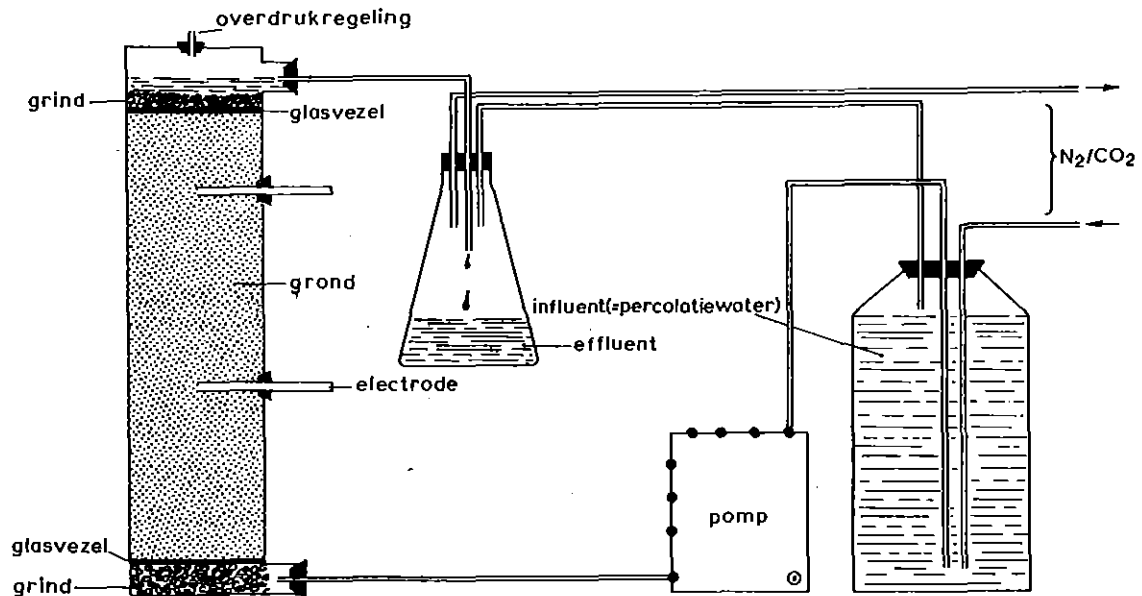


Fig. 6. Schematisch overzicht van de kolomopstelling.

Na afloop van de proef is de gemiddelde toevoer van percolatiewater voor elke kolom berekend, zoals is weergegeven in tabel 5.

Tabel 5. Berekende toevoer van percolatiewater, J^V , evenwichtsvochtgehalte θ en de filtersnelheid v^*

kolom-nr.	toevoer van percolatiewater (ml/dag)	volumeflux J^V (cm/dag)	evenwichtsvochtgehalte θ (cm ³ /cm ³)	filtersnelheid $v^* = \frac{J^V}{\theta}$ (cm/dag)
1	92,44	1,18	0,477	2,47
2	97,09	1,24	0,339	3,66
3	96,24	3,52	0,464	7,59
4	98,19	3,59	0,464	7,74

3.2. Analyses van de kolomproeven

Om de twee dagen zijn de hoeveelheden effluent gemeten. De aldus verkregen verzamelmonsters werden daarna gekoeld tot 3 à 4°C en eenmaal per week geanalyseerd op Cl^- , COD, pH, Fe, Pb, Cu, Zn, Ni en Cd. Het Cl^- werd bepaald om te zien hoe deze door de kolom loopt t.o.v. de zware metalen: het Cl^- -ion neemt nauwelijks deel aan interacties in de bodem (behalve diffusie en dispersie) en is daarom gebruikt als referentie. De gehalten aan Pb, Cu, Ni en Cd in het percolatiewater zijn kunstmatig verhoogd tot ca. 5 ppm, teneinde bij de analyse betrouwbaardere resultaten te verkrijgen. Het percolatiewater werd tijdens de gehele proef gekoeld tot 3 à 4°C. De kolommen hebben tijdens de proef bij een temperatuur van 21°C ($\pm 0,5$) gestaan.

De analyses zijn als volgt uitgevoerd:

a. COD:

volgens NEN 3235; het monster wordt gedurende 2 uur gekookt met een bekende hoeveelheid kaliumbichromaat en zwavelzuur, waarna de overmaat bichromaat wordt teruggetitreerd met ferro-ammoniumsulfaat (ferroïne als indicator)

b. Cl^- :

potentiometrische titratie met AgNO_3

c. totaal Cd, Pb, Ni, Fe, Cu en Zn in waterige oplossing:

aanzuren tot 1N HNO_3 en daarna m.b.v. atoomabsorptie spectrofotometrie (Varian Techtron, model AA-6)

d. Ca, Mg in waterige oplossing:

aanzuren tot 1N HNO_3 + lantaanoplossing, daarna met atoomabsorptie spectrofotometrie (A.A.S.)

e. Na en K in waterige oplossing:

aanzuren tot 1N HNO_3 + cesiumoplossing, daarna met atoomabsorptie spectrofotometrie

f. totaal Cd en Pb in grond:

ontsluiting van de grond m.b.v. salpeterzuur en bepaling m.b.v. A.A.S. in HCl (BALRAADJSING, 1973)

g. totaal Cu, Zn en Ni in grond:

ontsluiting van de grond m.b.v. een mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur en daarna met HClO_4 ; bepaling m.b.v. A.A.S. (BALRAADJSING, 1972)

h. CEC:

methode van Bascomb

i. org. stof:

gloeiverliesmethode

j. vochtgehalte:

drogen en wegen

h. organische zuren in waterige oplossing:

gaschromatografisch.

In tabel 6 en 7 zijn een aantal gegevens van het percolatiewater en de gebruikte gronden weergegeven, terwijl in fig. 8 het gaschromatogram staat afgebeeld, waaruit de gehalten aan organische zuren in het percolatiewater zijn berekend.

Tabel 6. Chemische samenstelling van het percolatiewater dat gebruikt is bij de kolomproeven. De tussen haakjes vermelde getallen geven de oorspronkelijke gehalten weer.

componenten			componenten		
Cl ⁻	7 122	ppm	organische zuren:		
COD	68 330	mgO ₂ /l	azijnzuur	10 200	ppm
alkalimetalen:			propionzuur	4 230	"
Ca	3 677	ppm	isoboterzuur	680	"
Mg	729	"	boterzuur	9 160	"
K	2 190	"	isovaleriaanzuur	260	"
Na	4 335	"	valeriaanzuur	310	"
geleidingsverm.	21 300	µS/cm	onbekende berekend		
pH	5,90		als valeriaanzuur	2 260	"
zware metalen:			capronzuur	5 000	"
Cd	5,00 (-)	ppm			
Cu	5,00 (0,20)	"			
Cr	0,66 (0,66)	"			
Ni	7,00 (1,38)	"			
Pb	5,00 (0,15)	"			
Zn	53,00(53,00)	"			
Fe	2 080 (2080)	"			

Er is berekend dat de gevonden organische zuren, welke in tabel 6 zijn vermeld 74% van de COD van het percolatiewater uitmaken.

Tabel 7. Gegevens betreffende de grondsoorten, die gebruikt zijn bij de kolomproeven. n.b. = niet bepaald.

component	humusarm zand	humusrijk zand
organische stof (gew. %)	0,45	6,50
vochtgehalte (") (luchtdroog)	0,17	1,45
CEC (meq/100 gr)	n.b.	13
totaal Pb (mg/kg)	0,82	13,11
" Zn (")	86,75	44,00
" Cu (")	21,77	6,47
" Ni (")	0,50	3,50
" Cd (")	0,04	0,41
Verder zijn van het humusrijke zand, afkomstig van Sinderhoeve nog extra gegevens bekend:		
granulaire verdeling (gew. %)		
<2µ		6
2-16µ		5
16-50µ		7
50-105µ		5
105-150µ		4
>150µ		73
pH-KCl		5,2
CaCO ₃ (gew. %)		0
P-totaal (")		0,16
K (mg/100 gr)		9,29
MgO (mg/kg)		61,43
totaal Fe (")		6433

Packard Becker, model 417
 1µl monster (50 x verdund) in
 1% mierzuur
 glazen kolom (2,5 m x 6 x 2):
 3% carbowax 20M
 0,5% H_3PO_4 op Carbopack C
 drager gas: N_2 (40 ml/min)
 temperatuur kolom: 170°C
 detector: 210°C
 injectie: 210°C
 gevoeligheid: 2×10
 recorder: 2mV, 10 mm/min
 detector: F.I.D.

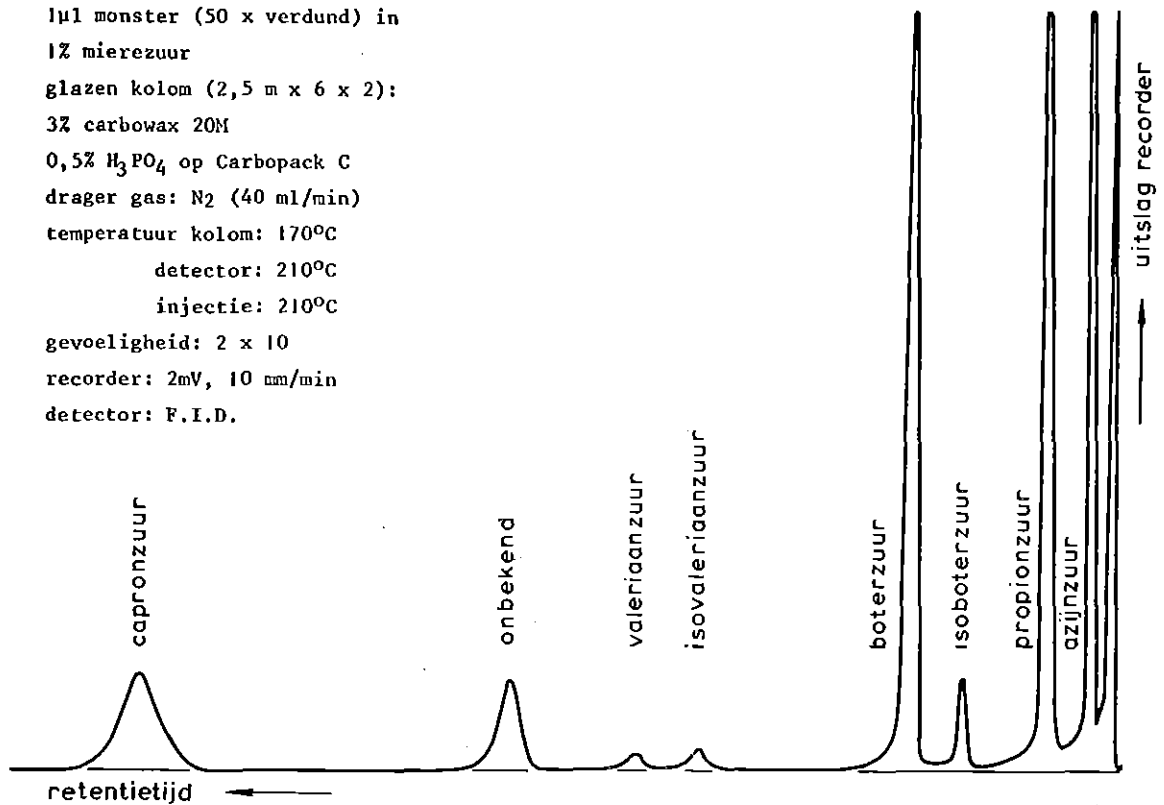


Fig. 7. Gaschromatogram van C_1 - C_6 zuren.

3.3. Schudproeven

Om over het effect van complexvorming tussen zware metalen en organische zuren op de adsorptie wat nadere informatie te verkrijgen, zijn er schudproeven uitgevoerd: er is van elke grond 20 gr genomen en gedurende 1 uur geschud met 100 ml van verschillende oplossingen (tabel 8). Daarna is de grond afgecentrifugeerd (10 min. op 10 000 r.p.m.) en in het supernatans zijn via atomaire absorptiespectrofotometrie de gehalten aan Fe, Ni, Zn, Cd, Cu en Pb bepaald. Alle schudproeven zijn in duplo uitgevoerd.

Tabel 8. Gebruikte oplossingen bij de schudproeven (20 gr grond + 100 ml oplossing). 1^o serie: gehalten aan organische zuren zoals in het percolatiewater. 2^o serie: gehalten aan organische zuren gelijk (nl. 10 mMol/l).

1 ^o serie											2 ^o serie										
		oplossingen											oplossingen								
component	ppm	1	2	3	4	5	6	7	8	9	component	mMol/l	1	2	3	4	5	6	7	8	9
azijnz.	10 200	x	x								azijnz.	10	x	x							
propionz.	4 230	x		x							propionz.	10	x		x						
iso- boterz.	680	x			x						iso- boterz.	10	x			x					
boterz.	9 160	x				x					boterz.	10	x				x				
isovale- riaanz.	260	x					x				isovale- riaanz.	10	x					x			
vale- riaanz.	310	x						x			vale- riaanz.	10	x						x		
capronz.	5 000	x							x		capronz.	10	x							x	
Cu	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	Cu	5*	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Pb	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	Pb	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Ni	7,06	x	x	x	x	x	x	x	x	x	Ni	7,06	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Zn	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	Zn	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cd	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	Cd	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Fe	2 160	x	x	x	x	x	x	x	x	x	Fe	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
aq.dest.										x											

* zware metalen in ppm !

x Fe-conc: 5 ppm i.p.v. 2160 ppm

4. RESULTATEN

4.1. Doorbraakcurven

In de doorbraakcurven is c/c_0 uitgezet tegen V/V_0 (= aantal malen, dat het watergevuuld poriënvolume is doorgespoeld). De Cl^- -doorbraakcurven gelden hier als referentie, omdat Cl^- alleen aan dispersie- en diffusieverschijnselen deelneemt en afwijkingen van de Cl^- -door-

braakcurve dus veroorzaakt moeten zijn door adsorptie, precipitatie of microbiologische afbraak.

Afwijkingen van de ideale doorbraakcurven, zoals een onregelmatig verloop van de effluent concentratie, kunnen hun oorzaak vinden in het feit dat:

- de samenstelling van het percolatiewater niet tijdens de gehele proefperiode constant is geweest door bezinking van zwevende bestanddelen. Deze bestanddelen kunnen zware metalen adsorberen en/of complexeren, wat blijkt uit de verhoogde concentraties zware metalen, die gevonden werden in het afvalwater, indien het voorraadvat (zie schematische weergave kolomopstelling) bijna leeg raakte.
- vooral tijdens de handelingen bij analyses kan oxidatie optreden van de verzamelmonsters. Dit blijkt uit het roodbruine neerslag dat meestal optrad en duidelijk wijst op Fe-oxidatie. ($[Fe]$ in percolatiewater ≈ 2100 ppm). Dit kan bij pipetteren leiden tot niet-representatieve monsters. Dit wordt nog extra geaccentueerd doordat ijzerhydroxides in staat zijn zware metalen te adsorberen. ($pH_{z.p.c. Fe_2O_3}$ van 4.8-6.0). Het vrijkomen van H^+ -ionen, a.g.v. Fe-oxidatie was niet te constateren in de pH (bufferend vermogen),
- de verzamelmonsters over 2 dagen slechts de gemiddelde concentratie van de voorafgaande periode weergeven, alhoewel hier in de grafische weergave van de doorbraakcurven rekening mee is gehouden,

4.1.1. Chemisch zuurstofverbruik

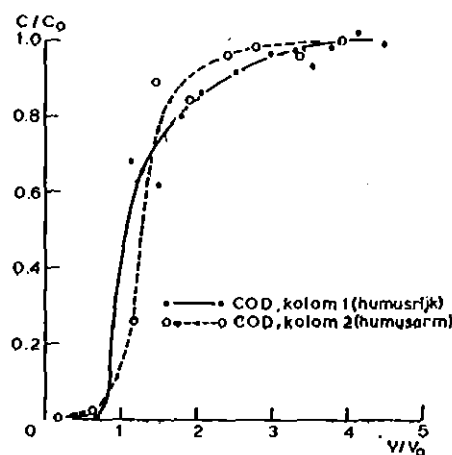


Fig. 8. Verloop van COD in het effluent van kolom 1 en 2.

In fig. 8 is het verloop van de COD in het effluent weergegeven van kolom 1 en kolom 2. Deze curves blijken praktisch samen te vallen met de Cl-curve, zodat van microbiologische afbraak nauwelijks sprake is. In fig. 8 zijn alleen van kolom 1 en 2 doorbraakcurven weergegeven, aangezien hier de mogelijkheid tot afbraak groter is dan van kolom 3 en 4, wat blijkt uit de verblijftijden:

kolom 1 7,4 dagen
 kolom 2 5,6 "
 kolom 3, 4 1,4 "

Uit kolomexperimenten van HOEKS (1974) blijkt dat anaërobe afbraak pas plaats vindt bij verblijftijden van meer dan 14 dagen. Zoals in de Inleiding reeds is beschreven kan microbiologische afbraak van organische stoffen invloed hebben op de mobiliteit van de zware metalen, doordat laatstgenoemden gecomplexed worden door de organische stof en zodoende hun mobiliteit verhogen.

4.1.2. Zuurgraad

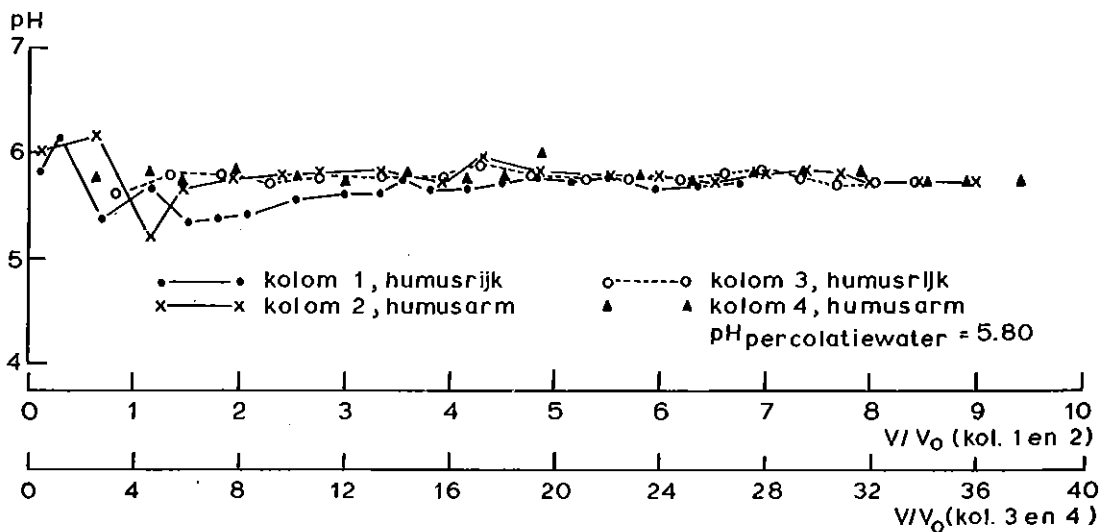


Fig. 9. pH-verloop in het effluent van 4 kolommen.

Uit fig. 9 blijkt dat de pH gedurende de hele proef praktisch constant is gebleven en wel op het niveau van het percolatiewater. De relatief hoge filtersnelheden, gepaard gaand met korte verblijftijden in de kolom en de geringe buffercapaciteit van de grond, maken dat de zuurgraad van het effluent direct afhankelijk is van de zuur-

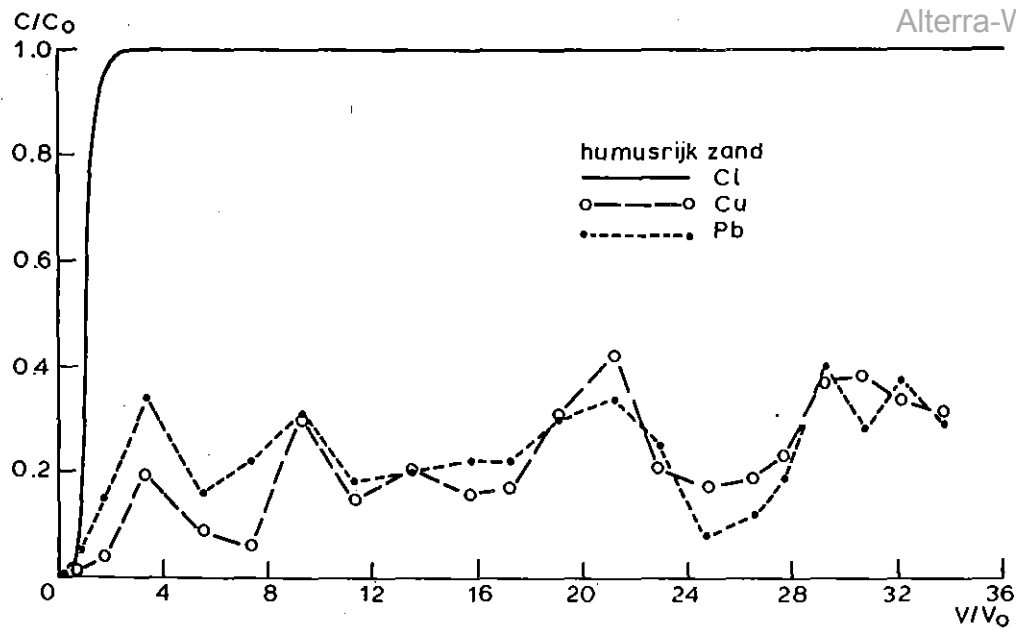


Fig. 10. Verloop van Cu en Pb in het effluent van kolom 3 (humusrijk zand) in vergelijking met Cl.

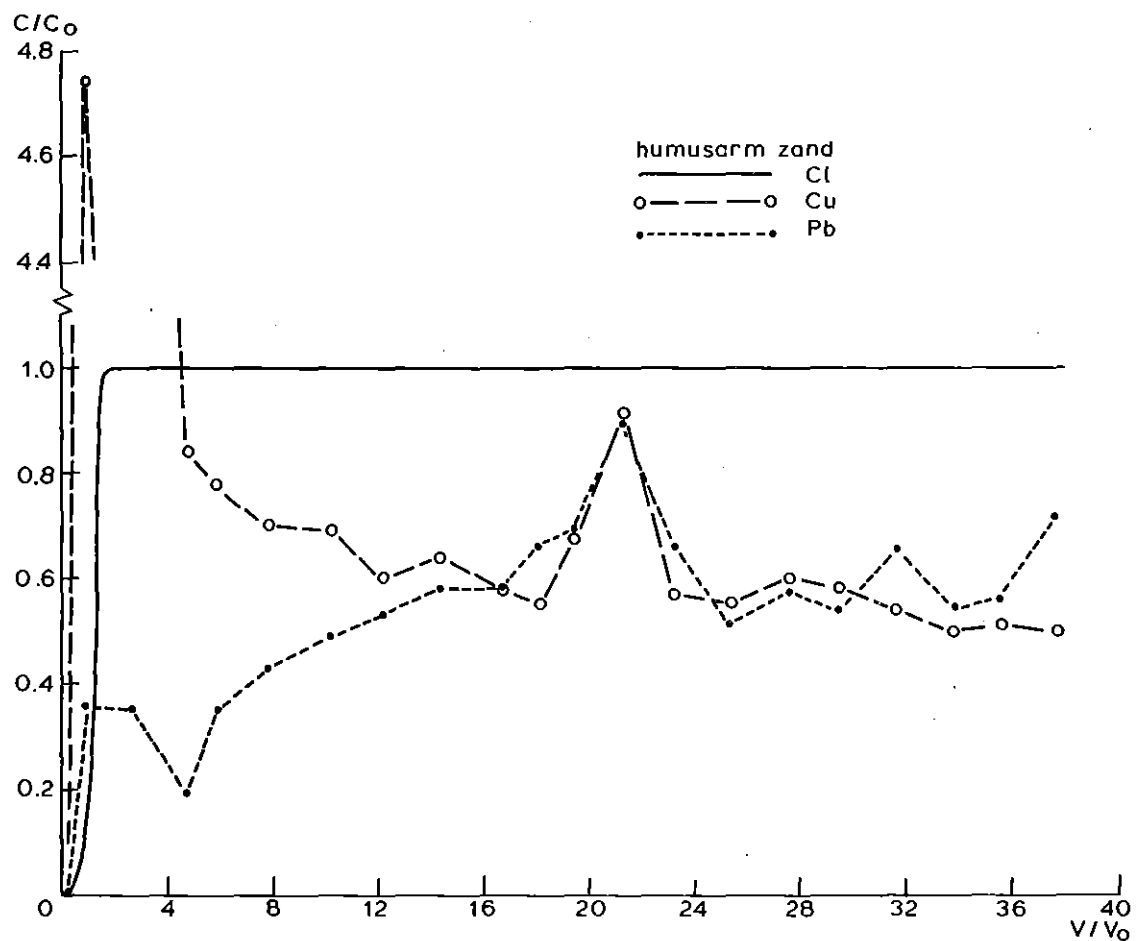


Fig. 11. Verloop van Cu en Pb in het effluent van kolom 4 (humusarm zand) in vergelijking met Cl.

graad van het percolatiewater. De pH van het effluent is gelijk aan de pH van het percolatiewater, zodra Cl^- en COD zijn doorgebroken en $c/c_0 \approx 1$.

4.1.3. De zware metalen Pb, Cu, Cd, Fe, Zn en Ni

In fig. 10 en 11 is het verloop van Cu en Pb t.o.v. Cl weergegeven voor resp. humusrijk en humusarm zand. Er valt af te lezen dat na ongeveer 40 maal het poriënvolume te hebben vervangen, zowel in humusarm als humusrijk zand Pb en Cu nog niet volledig zijn doorgebroken. Deze metalen worden dus goed vastgelegd in de bodem.

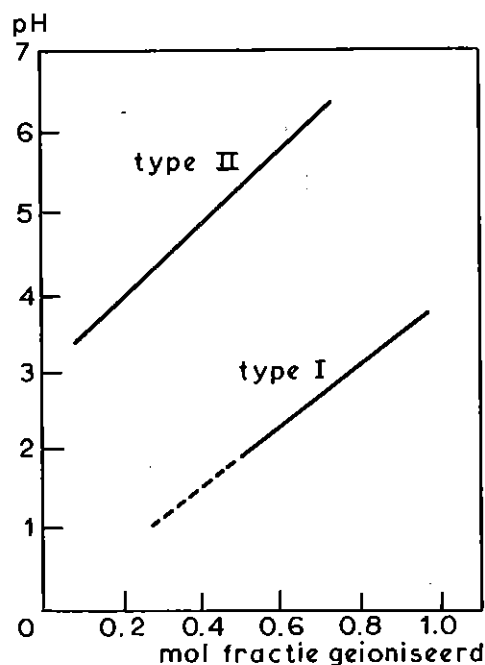
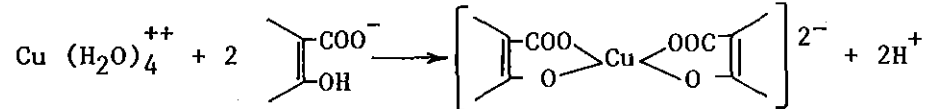


Fig. 12. Dissociatiegraad van fulvozuren (I) en humuszuren (II) (naar Stevenson).

In fig. 12 is de dissociatiegraad van fulvozuren (I) en humuszuren (II) weergegeven. Bij een pH van 5,8 is dus ca. 60% van de humuszuren en 100% van de fulvozuren gedissocieerd. Er is dus heel goed kationadsorptie of complexering mogelijk. Zoals reeds vermeld

door Schnitzer et al en van Dijk vertoont Cu een zeer sterke neiging tot het vormen van stabiele complexen met de humus- en fulvozuurfractie van de organische stof in de grond. Vergeleken met een aantal andere metalen vormde Cu één van de stabielste complexen.

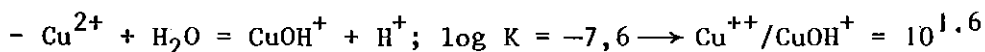
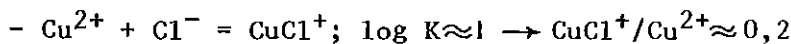
Schnitzer stelde bij pH 5,0 de volgende reactie met fulvozuur voor:



Van Dijk stelde een soortgelijke reactie met humuszuren voor. Ook lood vormt in deze zeer stabiele complexen (Cu > Pb).

Zelfs in het humusarme zand, zo blijkt uit berekening, zit genoeg organische stof (0,45%) om na 40 keer doorspoelen het Cu en Pb nog niet volledig te laten doorbreken, alhoewel het niveau van doorbraak wel hoger ligt dan in het humusrijke (6,5%) zand.

DE HAAN ET AL (1976) vermelden voor een zuivere CuSO_4 -oplossing op zandgrond met 2,5% organische stof na ongeveer 200 maal doorspoelen nog geen volledige doorbraak van Cu. In zowel humusarm als humusrijk zand is nauwelijks een preferentie voor Cu of Pb te vinden. In het humusarme zand is tijdens de doorbraak van percolatiewater een duidelijke uitspoeling van Cu gemeten. Deze grond had oorspronkelijk al een hoog Cu-gehalte (21,8 mg/kg). Mogelijkerwijs is i.g.v. hoge Cu-concentratie de voorkeur van Cu voor de organische stofcomponenten (organische zuren $\approx 75\%$ van de COD!) in het percolatiewater groter dan voor binding aan de organische stof in de grond. Bij de gegeven pH van 5,8 en Cl-concentratie ($10^{-0,7}$) zou volgens Hahne en Kroontje het Pb vnl. als kation aanwezig zijn (Pb^{++} , PbOH^+ en PbCl^+), terwijl ook Cu onder deze omstandigheden vnl. als kation aanwezig is:



Behalve adsorptie of complexering aan de organische stof kunnen Cu en Pb ook geprecipiteerd worden als CuS en PbS, aangezien het milieu sterk gereduceerd is zodat sulfaten kunnen worden gereduceerd tot sulfides (tabel 1: $[\text{SO}_4] = 1740 \text{ ppm}$, SVA-1974). CuS zou onder matig zure omstandigheden stabiel zijn (MORDTVEDT ET AL, 1972).

Uit de gehalten zware metalen, die na afloop in de geslachte kolommen zijn bepaald, is voor Cu en Pb, zij het zeer ruw, de 'doordringdiepte' vast te stellen op 4,5 resp. 2 cm in kolom 1 resp. kolom 3 (beide met humusrijk zand). Gezien de lengte van de kolommen mag verwacht worden, dat volledige doorbraak wordt bereikt na ca. 80-100 maal het watergevuld poriënvolume te hebben vervangen.

De zware metalen Cd, Ni, Zn en Fe zijn veel mobieler, zoals is te zien uit hun doorbraakcurven (fig. 13, 14, 15 en 16).

In onderstaande tabel zijn de distributiecoëfficiënten berekend uit de doorbraakcurven.

Tabel 8. Distributiecoëfficiënt (R_D) van Cd, Fe, Zn en Ni in humusrijk en humusarm zand.

metaal	humusarm	humusrijk
	R_D	R_D
Cd	0,21	1,86
Fe	0,73	1,59
Zn	uitspoeling	4,50
Ni	0,38	2,47

Er is hier duidelijk een verschil te zien tussen humusrijk en humusarm zand. Onder gereduceerde omstandigheden, zoals in deze kolomproeven, zal Fe waarschijnlijk als Fe^{2+} in de bodemoplossing te vinden zijn. Uit eerder gedane kolomexperimenten (HOEKS, 1976) blijkt de redoxpotentiaal vrij snel te dalen tot ver beneden het nulpunt (-300 mV). In het stabiliteitsdiagram van fig. 17 zien we dat ijzer dan als 2-waardig kation voorkomt.

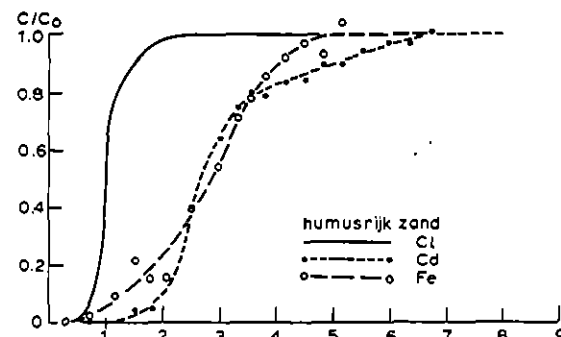


Fig. 13. Verloop van Cd en Fe in het effluent van kolom 1 (humusrijk zand) in vergelijking met Cl.

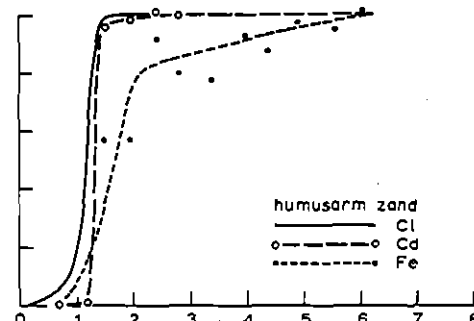


Fig. 14. Verloop van Cd en Fe in het effluent van kolom 2 (humusarm zand) in vergelijking met Cl.

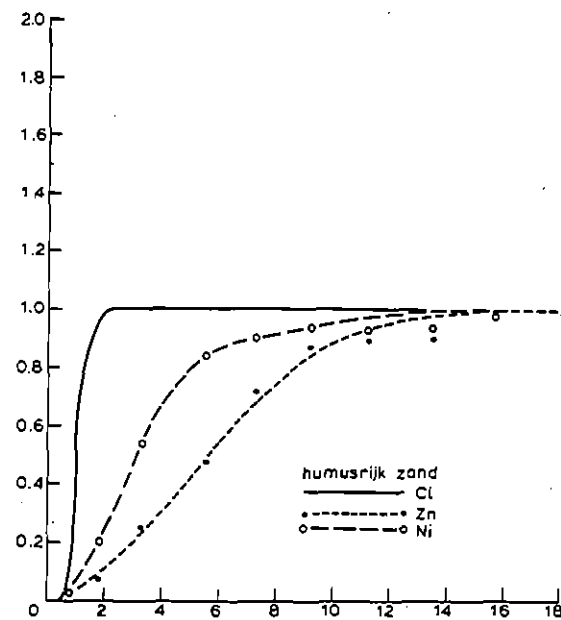


Fig. 15. Verloop van Zn en Ni in het effluent van kolom 3 (humusrijk zand) in vergelijking met Cl.

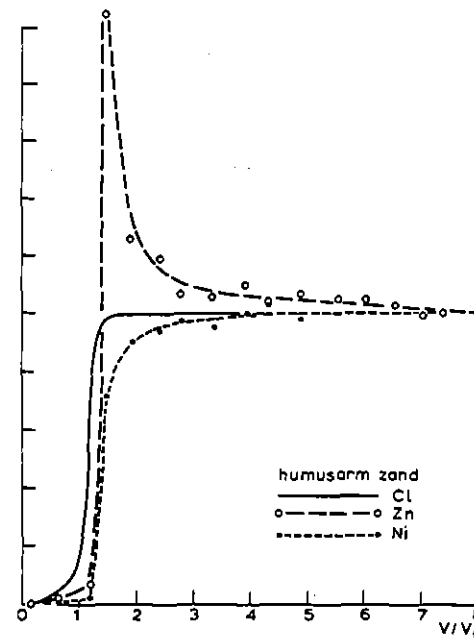


Fig. 16. Verloop van Zn en Ni in het effluent van kolom 2 (humusarm zand) in vergelijking met Cl.

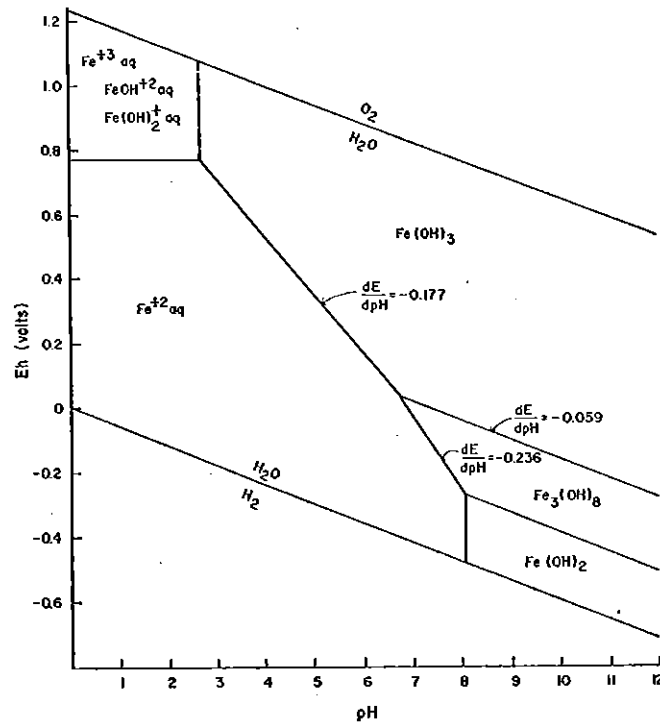


Fig. 17. Stabiliteitsgebieden van verschillende ijzerhydroxiden gerelateerd aan E_h (redoxpotentiaal), pH en Fe^{++} -activiteit van 1 m Mol bij 25° C (naar PONNAMPERUMA, 1967).

Cd en Zn kunnen ook complexen vormen met OH^- en Cl^- (HAHNE en KROONTJE, 1973). Onder de gegeven pH en Cl^- -concentratie zou naast Cd^{2+} ook nog $CdCl_2$ gevormd kunnen worden, wat de mobiliteit sterk zou verhogen. Zn zou voornamelijk als Zn^{2+} voorkomen (zie fig. 4). Vermoedelijk is de hoge mobiliteit van Cd, Zn, Fe en Ni t.o.v. Cu en Pb te wijten aan de vorming van stabielere complexen met de oplosbare organische stofcomponenten dan met de humus- en fulvozuren in de grond (zie ook resultaten van schudproeven).

4.2. Effect van complexvorming op adsorptie (schudproeven)

In tabel 9 en 10 zijn de gehalten van de verschillende metalen in het supernatans na schudden en centrifugeren vermeld. Tevens zijn de gehalten van de verschillende oplossingen vermeld.

Tabel 9a. Schudproeven: 1^o serie; zware metalen gehalten (ppm) in het supernatans, na schudden met grond en afcentrifugeren.

oplossing*	humusarm zand						humusrijk zand					
	Ni	Cd	Cu	Zn	Pb	Fe	Ni	Cd	Cu	Zn	Pb	Fe
1 (alle zuren)	6,35	4,43	3,45	7,08	2,52	1,44	1,62	1,75	0,04	1,95	0,38	1,51
2 (azijnzuur)	6,76	4,56	0,75	5,33	0,46	2350	5,66	3,06	0,28	3,78	0,17	2165
3 (propionzuur)	6,80	4,43	0,33	5,60	0,29	2500	5,61	2,64	0,05	3,73	0,04	2345
4 (isoboterzuur)	7,13	4,69	2,87	8,70	0,50	2825	6,25	3,39	0,13	5,20	0,09	2560
5 (boterzuur)	7,09	4,41	0,64	6,20	0,33	2480	6,02	2,82	0,03	4,20	0	2415
6 (isovaleriaanzuur)	6,95	4,75	5,27	10,50	1,53	2515	6,13	4,08	0,31	4,95	0	2300
7 (valeriaanzuur)	7,19	4,72	3,66	9,10	0,66	3285	6,37	3,18	0,30	5,43	0	2945
8 (capronzuur)	7,27	4,54	1,80	7,15	0	2630	5,94	2,42	0,13	4,25	0	2215
9 (aq.dest.)	0	0	0,07	0,13	0	5,26	0	0	0,02	0	0	2,26

* concentraties zuren (ppm): azijnzuur (10 200), propionzuur (4230), isoboterzuur (680), boterzuur (9160), isovaleriaanzuur (260), valeriaanzuur (310), capronzuur (5000).

Tabel 9b. Schudproeven: 1^o serie; zware metalen gehalten (ppm) in oorspronkelijke oplossingen.

oplossing*	Ni	Cd	Cu	Zn	Pb	Fe
1 (alle zuren)	7,42	4,89	5,39	5,25	4,63	3,58
2 (azijnzuur)	7,73	4,89	4,96	5,15	4,79	3360
3 (propionzuur)	7,58	4,84	5,03	4,90	4,55	3420
4 (isoboterzuur)	7,66	4,87	5,16	5,05	4,71	3740
5 (boterzuur)	7,42	4,81	4,77	4,63	4,38	3220
6 (isovaleriaanzuur)	7,62	4,89	5,09	5,05	4,71	3780
7 (valeriaanzuur)	7,58	4,81	5,22	5,00	4,38	3800
8 (capronzuur)	7,66	4,84	4,96	4,90	3,55	3300
9 (aq.dest.)	0	0	0	0	0	0

* concentraties zuren (ppm): azijnzuur (10 200), propionzuur (4230), isoboterzuur (680), boterzuur (9160), isovaleriaanzuur (260), valeriaanzuur (310), capronzuur (5000).

Tabel 10a. Schudproeven: 2^o serie; zware metalen gehalten (ppm) in het supernatans, na schudden met grond en afcentrifugeren.

oplossing*	humusarm zand						humusrijk zand					
	Ni	Cd	Cu	Zn	Pb	Fe	Ni	Cd	Cu	Zn	Pb	Fe
1 (alle zuren)	4,73	3,23	1,08	4,50	0,66	0,16	0,72	0,35	0	0,57	0	0,24
2 (azijnzuur)	3,15	1,49	0	2,16	0	0	0,41	0,11	0	0,39	0	1,26
3 (propionzuur)	3,26	1,69	0,12	2,37	0	0,47	0,31	0,15	0	0,33	0	2,28
4 (isoboterzuur)	3,54	1,75	0,18	2,61	0	0,63	0,65	0,15	0	0,38	0	1,42
5 (boterzuur)	3,28	1,63	0,26	2,35	0,35	0,16	0,53	0,12	0	0,33	0	1,65
6 (isovaleriaanzuur)	2,95	1,46	0,26	2,09	0	0,24	0,37	0,14	0,14	0,39	0	2,20
7 (valeriaanzuur)	3,36	1,67	0,31	2,53	0	0,24	0,57	0,13	0	0,37	0	2,05
8 (capronzuur)	3,16	1,67	0,17	2,56	0	0,39	0,31	0,13	0	0,42	0	1,18
9 (zonder zuren)	1,51	0,51	0	0,50	0	0	0,57	0,11	0	0,45	0	1,34

* concentraties zuren: 10 m Mol/l.

Tabel 10b. Schudproeven: 2^o serie; zware metalen gehalten (ppm) in oorspronkelijke oplossingen.

oplossing*	Ni	Cd	Cu	Zn	Pb	Fe
1 (alle zuren)	7,27	5,00	5,20	5,13	5,18	4,88
2 (azijnzuur)	7,27	4,97	5,15	4,99	5,26	4,96
3 (propionzuur)	7,30	4,92	5,12	5,08	5,26	5,51
4 (isoboterzuur)	7,23	4,85	5,03	4,91	5,35	4,65
5 (boterzuur)	7,23	4,92	5,12	5,02	5,09	4,25
6 (isovaleriaanzuur)	7,27	4,89	5,06	4,95	5,00	4,33
7 (valeriaanzuur)	7,30	4,98	5,12	4,95	5,18	4,80
8 (capronzuur)	7,30	4,93	5,15	4,97	5,18	4,02
9 (zonder zuren)	7,19	4,92	5,09	5,02	5,18	4,96

* concentraties zuren: 10 m Mol/l.

In de eerste serie wordt, zoals men zou verwachten, alle gevallen door het humusrijke zand meer geadsorbeerd. Dat de zware metalen gecomplexeerd worden door de organische zuren blijkt i.g.v. Zn in humusarm zand (Zn-gehalte van oorspronkelijke grond is 86,75 mg/kg): hier treedt desorptie van Zn op, zoals ook in de doorbraakcurven te vinden was. Ook voor Cu in het humusarme zand is dit enigszins het geval (schudden met oplossing 6).

In geval van schudden met alle zuren in de oorspronkelijke concentraties (tabel 9 oplossing 1) wordt er in een aantal gevallen minder gecomplexeerd dan schudden met de enkele zuren. Bij Fe bestond de moeilijkheid, dat er oxidatie plaats vond tijdens het schudden (met gevolg: niet-representatieve monstername) en dat tevens bij het centrifugeren ijzer afgescheiden werd.

Uit de tabel blijkt dat isovaleriaanzuur, isoboterzuur en valeriaanzuur met de zware metalen de meest stabiele complexen vormen (hoogste concentraties in supernatans, tabel 9a).

Dat er complexering tussen de organische zuren en de zware metalen optreedt blijkt in de tweede serie, wanneer de grond alleen geschud wordt met de zware metalen (opl. 9). In alle gevallen blijkt, dat schudden met organische zuren hogere gehalten in het supernatans tot gevolg heeft.

Uit deze schudproeven kunnen voor de verschillende zware metalen distributieverhoudingen worden berekend (hoeveelheid geadsorbeerd/hoeveelheid in opl.). In tabel 11 zijn deze weergegeven.

Tabel 11. Distributieverhoudingen van Ni, Cd, Cu, Zn, Pb en Fe in humusrijk en humusarm zand, na schudden met een mengsel van organische zuren (oplossing 1, tabel 9).

	humusarm zand		humusrijk zand	
	zonder zuren	met zuren ^x	zonder zuren	met zuren [*]
Ni	3,9	0,14	11,2	3,6
Cd	8,8	0,11	48,0	1,7
Cu	> 80	0,46	> 80	> 80
Zn	9,0	n.v.t.	9,0	1,5
Pb	> 25	1,00	> 25	11,5
Fe	> 25	2,36	2,6	2,1

* zuren in oorspr. concentraties zoals in het percolatiewater.

4.3. Berekende diffusie/dispersie-coëfficiënten en doorbraakcurven

4.3.1. Diffusie/dispersie

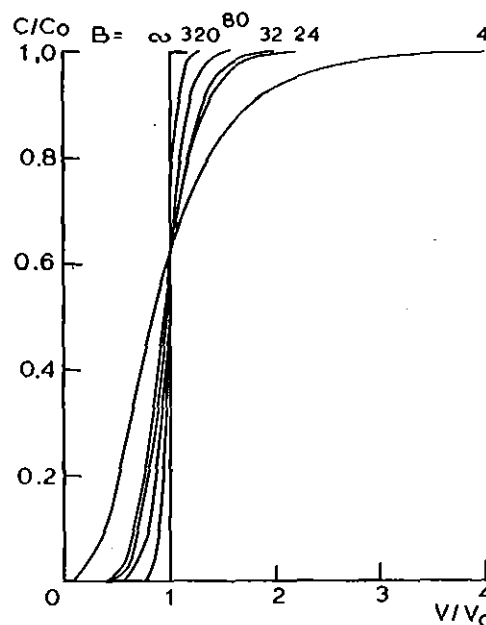


Fig. 18. Berekende doorbraakcurven volgens Brenner.

De experimenteel gevonden Cl-curves zijn te vergelijken met de doorbraakcurven van BRENNER (1962). In fig. 18 zijn voor verschillende B-waarden, de theoretisch berekende curven weergegeven. Dit betekent dat bij de experimenteel gevonden Cl-curven de best passende doorbraakcurve van Brenner kan worden gezocht. Uit de aldus gevonden B-waarden kunnen dan de dispersie/diffusie-coëfficiënten worden berekend (tabel 12).

Tab. 12. Berekening van de diffusie/dispersie-coëfficiënten en de diffusie/dispersie-factor uit de gevonden B-waarden

kolomnr.	B-waarde	v^* (cm/s)	D^* (cm ² /s)	$L_D (= \frac{D^*}{v^*} \text{ in cm})$
1	32	$2,85 \times 10^{-5}$	$1,63 \times 10^{-5}$	0,57
2	40	$4,23 \times 10^{-5}$	$2,18 \times 10^{-5}$	0,52
3	32	$8,78 \times 10^{-5}$	$2,95 \times 10^{-5}$	0,34
4	40	$8,95 \times 10^{-5}$	$2,45 \times 10^{-5}$	0,27

De diffusie/dispersie-factor L_D is als volgt op te splitsen:

$$L_D = L_R + L_{dis} + L_{dif}$$

In L_R wordt het zgn. stagnant fase effect uitgedrukt. Dit effect treedt vooral op in grond waarin zich aggregaten bevinden. Een tweede aspect wat in L_R tot uitdrukking komt is de niet-momentane evenwichtsinstelling: op het moment dat er adsorptie plaats vindt in het aggregaat is de evenwichtoplossing al weer verder gestroomd.

Berekening van L_R gaat als volgt (zonder adsorptie):

$$L_R = \theta_a / \theta \cdot \frac{J^V}{\theta} \cdot \frac{R_a^2}{15 D} \quad \text{waarin}$$

θ_a = vochtgehalte in het aggregaat, θ_{immobiel}

θ = θ_{mobiel}

R_a = straal van het aggregaat

$D = D_0 / \lambda \approx 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ = diffusiecoëfficiënt

Een tweede factor die in L_D bijdraagt is de reeds besproken convectieve dispersie. L_{dis} wordt vaak recht evenredig genomen met de aggregaatgrootte:

$$L_{dis} = 2 R_a$$

In L_{dif} komt de longitudinale diffusie tot uitdrukking:

$$L_{dif} = \frac{\theta D}{J^V}$$

In tabel 13 zijn de bijdragen in L_D berekend voor de 4 kolommen, aannemende dat $\theta_a=0,2$ en $R_a=1$ mm.

Tabel 13. Berekening van L_r , L_{dis} , L_{dif} en L_D (in cm)

kolomnr.	1	2	3	4
L_r	verw.	verw.	verw.	verw.
L_{dis}	0,20	0,20	0,20	0,20
L_{dif}	0,35	0,24	0,11	0,11
L_D	0,55	0,44	0,31	0,31

verw.=verwaarloosbaar.

De berekende L_D -waarden liggen in de orde van grootte van de experimenteel berekende L_D -waarden. Bij hogere filtersnelheden blijkt dat de dispersie het meest bijdraagt aan L_D . Bij lagere filtersnelheid wordt het diffusie effect sterker.

Het stagnante fase effect draagt nauwelijks iets bij aan L_D , aangezien we hier met een verzadigde stroming te doen hebben.

4.3.2. Doorbraakcurven

De besproken stromingsvergelijking luidde als volgt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v^* \frac{\partial c}{\partial x} = D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \text{ waarin } v^* = \frac{J^V}{\theta} \text{ en } D^* = \frac{D}{\theta}$$

Indien we nu de adsorptie erbij betrekken kunnen we de stromingsvergelijking als volgt herschrijven:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v^{**} \frac{\partial c}{\partial x} = D^{**} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \text{ waarin } v^{**} = \frac{J^V}{q^{1+\theta}} \text{ en } D^{**} = \frac{D}{q^{1+\theta}}$$

en waarbij $q^1 = \frac{\partial q}{\partial x}$ ($q = kc$ i.g.v. lineaire adsorptie).

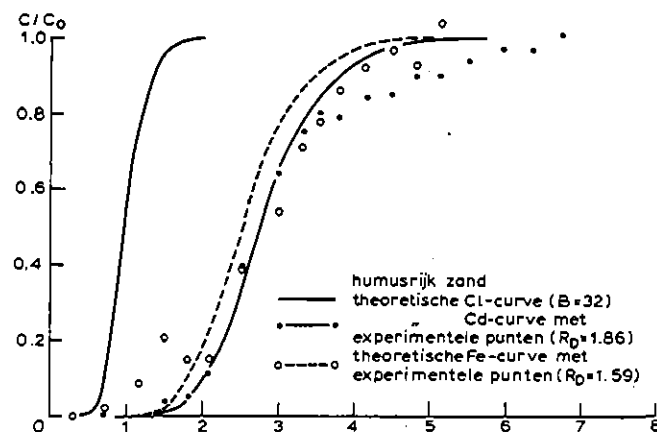


Fig. 19. Vergelijking van de theoretische Cl-curve volgens Brenner met de berekende doorbraakcurven van Cd en Fe van kolom 1 (humusrijk zand).

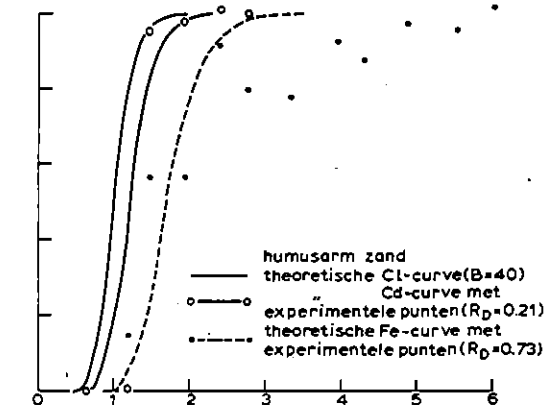


Fig. 20. Vergelijking van de theoretische Cl-curve volgens Brenner met de berekende doorbraakcurven van Cd en Fe van kolom 2 (humusarm zand).

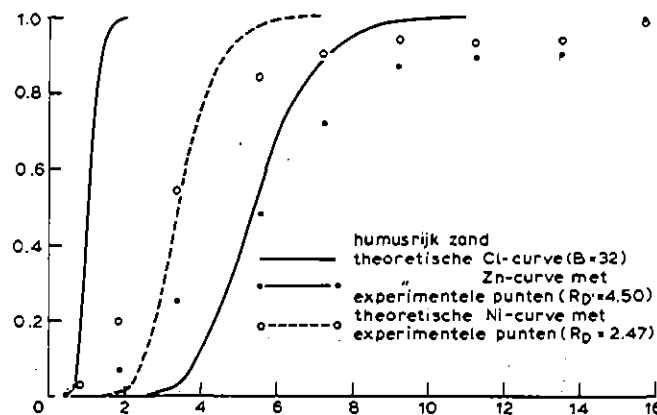


Fig. 21. Vergelijking van de theoretische Cl-curve volgens Brenner met de berekende doorbraakcurven van Zn en Ni van kolom 3 (humusrijk zand).

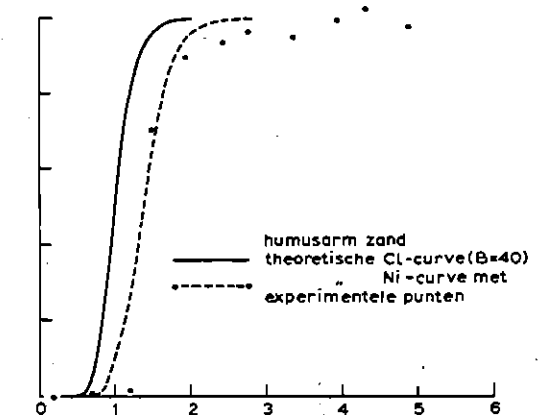


Fig. 22. Vergelijking van de theoretische Cl-curve volgens Brenner met de berekende doorbraakcurven van Ni van kolom 2 (humusarm zand).

Brenner definieerde $T = \frac{v^* t}{L}$, waarbij $T = \frac{V}{V_0}$. Nu kunnen we, rekening houdend met lineaire adsorptie, T als volgt definiëren:

$$T = \frac{v^{**} t}{L} = \frac{J^V t}{(q^1 + \theta)L} = \frac{J^V t_0}{(q^1 + \theta)L_0} = \frac{V}{q^1 L_0 + \theta L_0} = \frac{V}{\theta L_0} \left(\frac{1}{1 + \frac{q^1}{\theta}} \right)$$

dus $T = \frac{V}{V_0} \left(\frac{1}{1 + R_D} \right)$, waarin L = lengte grondkolom

θ = oppervlakte kolomdoorsnede

Dit betekent, dat bij de experimenteel gevonden Cl-curves, de best aansluitende Brenner curve gezocht moet worden en dat elk punt van deze curve, vermenigvuldigd moet worden met $R_D + 1$ (t.a.v. $\frac{V}{V_0}$). Op deze manier wordt dan de theoretisch berekende doorbraakcurve gevonden van een ion met de distributiecöëfficiënt R_D .

In fig. 19, 20, 21 en 22 zijn de theoretische Cl-curven weergegeven, die het best pasten bij de experimenteel gevonden Cl-curven. Tevens zijn hierin getekend de theoretische doorbraakcurven van een aantal metalen door V/V_0 van de Cl-curve met $R_D + 1$ te vermenigvuldigen, aannemende dat er lineaire adsorptie plaatsvindt. Rond deze curves zijn alleen de punten getekend van de experimenteel gevonden doorbraakcurven.

Afwijkingen tussen de experimenteel gevonden curven en de theoretische curven zouden kunnen ontstaan door fouten genoemd in 4.1. en afwijkingen t.o.v. lineaire adsorptie (zie fig. 23).

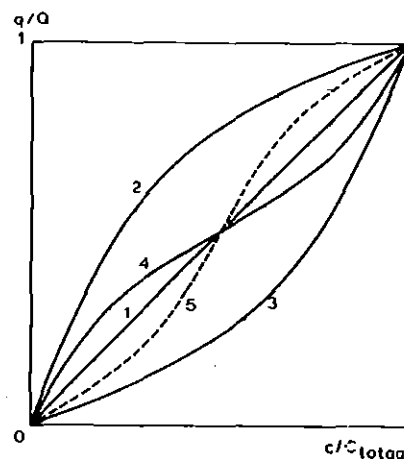


Fig. 23. Verschillende adsorptie isothermen: (1) lineaire adsorptie (2) favourable adsorptie (3) unfavourable adsorptie (4) favourable gevolgd door unfavourable (5) unfavourable gevolgd door favourable.

Wat betreft de afwijkingen in de diverse doorbraakcurven, wordt er voor Ni, Zn, Cd en Fe in humusrijk zand en voor Fe in humusarm zand een snellere doorbraak gevonden dan de theoretische curve aangeeft. Dit zou kunnen wijzen op unfavourable adsorptie (lijn (3) in fig. 23), terwijl het langer duurt voordat $C/C_0=1$ bereikt wordt, hetgeen wijst op favourable adsorptie in het hogere concentratiebereik. Ni en Cd in het humusarme zand vertonen dan in het lage concentratiebereik favourable en in het hogere concentratiebereik unfavourable adsorptie.

5. CONCLUSIES

In een vuilnisstort ontstaan door microbiologische activiteit anaërobe gistingprocessen, die veel alifatische organische zuren (C₁-C₆) produceren. Deze zuren kunnen een belangrijk deel van de organische stof bevatten, dat zich in het percolatiewater van een vuilnisstort bevindt (≈75% van de COD).

In deze kolomexperimenten kwam naar voren, dat deze organische zuren (vooral isovaleriaanzuur, isoboterzuur, valeriaanzuur) zware metalen als Cu, Pb, Cd, Ni, Zn en Fe goed kunnen binden (complexeren, chelateren).

Indien dit percolatiewater met een vrij hoge snelheid (≈10x neerslagoverschot) de bodem binnendringt, kan er t.a.v. de mobiliteit van Cu, Pb, Cd, Ni, Zn en Fe het volgende geconcludeerd worden:

- Cu en Pb worden in zowel een humusarme (0,45% org. stof) als een humusrijke (6,5% org. stof) bodem zeer goed vastgelegd. Na 40x doorspoelen van een grondkolom waren Cu en Pb nog niet volledig doorgebroken.
- Cd, Zn, Ni en Fe blijven grotendeels gecomplexeerd door de organische zuren en zijn als zodanig erg mobiel in de bodem onder een vuilnisstort.

Bij deze vrij hoge toevoersnelheid ($J^V \approx 11$ à 12 mm/dag) ligt de diffusie-dispersie factor L_D op 0,5 à 0,6 cm voor het humusrijke en humusarme zand. Bij hogere toevoersnelheden ($J^V \approx 35$ mm/dag) ligt deze factor op ≈ 0,3 cm, waarbij het aandeel van de dispersie is toegenomen en van de diffusie is afgenomen.

In de praktijk liggen de toevoersnelheden aanzienlijk lager (≈ 1 mm/dag) met als gevolg:

- langere verblijftijden van het percolatiewater in de bodem, zodat er anaëroob organische stof microbiologisch kan worden afgebroken. Dit kan aanleiding geven tot een minder hoge mobiliteit van Cd, Ni, Zn en Fe, aangezien er dan geen complexvorming meer kan plaatsvinden en de ionen dan worden vastgelegd aan het adsorptiecomplex in de bodem. Onder veldomstandigheden is de temperatuur echter lager wat een verminderde microbiologische activiteit tot gevolg heeft.
- afname van de dispersie en toename van de diffusie. M.b.v. de experimentele doorbraakcurven van Cl en een metaal, kan van dat metaal de theoretische doorbraakcurve als volgt worden gevonden:
 1. Bij de experimenten Cl-curve de best passende Brenner-curve zoeken (BRENNER, 1962).
 2. T.a.v. V/V_0 elk punt van deze Brenner-curve met R_D+1 vermenigvuldigen, waarbij R_D wordt berekend uit de experimentele doorbraakcurve.

Afwijkingen tussen de experimentele en theoretische doorbraakcurve kunnen mogelijkwijs aanwijzingen geven omtrent de vorm van de adsorptieisotherm.

LITERATUUR

- BALRAADJSING, B.D., 1972. Bepaling van totaal-koper in grond met atoom-absorptiespectrofotometrie. Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Haren. Rapport 12-1972.
- _____, 1973. Bepaling van totaal-lood in grond met atoomabsorptie-spectrofotometrie. Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Haren. Rapport 2-1973.
- BREEUWSMA, A. en L.E. v. ENGERS, 1974. De invloed van vuilstortplaat-sen op bodem en grondwater, een praktijkonderzoek in de ge-meenten Ambt-Delden en Markelo. SVA/947. Stiboka/1156. Amersfoort/Wageningen.
- BRENNER, H., 1962. The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values. Chem. Eng. Sci. 17: 229-243.
- DIJK, H. VAN. 1971. Cationbinding of humic acids. Geoderma 5: 53-67.
- HAAN, F.A.M. DE, Th.M. LEXMOND and F. DIJKMAN, 1976. Aspects of Cu accumulation in soil following hog manure application; some preliminary results of studies on the mobility of Cu.
- HAHNE, H.C.H. and W. KROONTJE, 1973. Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutants: Mercury, Cadmium, Zinc and Lead. J. Envir. Qual. 2: 444-450.
- HOEKS, J., 1974. Kolomproeven met drain water uit een vuilnisbelt. I. Theorie en experimentele uitvoering. Nota 816, ICW, Wageningen.
- _____, 1976. Mobility of pollutants in soil and ground water near waste disposal sites. In druk.
- KINNIBURGH, D.G., M.L. JACKSON and J.K. SYERS, 1976. Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. Soil Sci. Soc. Amer. J. 40: 796-799.
- LEHMAN, D.D., 1963. Some principles of chelation chemistry. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27: 167-170.
- MEAD, B.E. and W.G. WILKIE, 1972. Leachate prevention and control from sanitary landfills. Waste Age 8 (march/april).

- MORTVEDT, J.J., P.M. GIORDANO and W.L. LINDSAY, 1972. Micronutrients in agriculture. Soil Sci. Soc. Amer. Inc., Madison, U.S.A.
- PONNAMPERUMA, F.M., E.M. TIANCO and T.A. LOY, 1967. Redox equilibria in flooded soils: I. The iron hydroxide systems. Soil Sci. 103: 374-383.
- ROSE, D.A. and J.B. PASSIOURA, 1971. The analysis of experiments on hydrodynamic dispersion. Soil Sci. 111: 252-257.
- SCHNITZER, M. and S.I.M. SKINNER, 1964. Organo-metallic interactions in soils: 1. Reactions between a number of metal ions and the organic matter of a Podzol Bh horizon. Soil Sci. 96: 86-93.
- _____, 1965. Organo-metallic interactions in soils: 4. Carboxyl and phenolic hydroxyl groups in organic matter and metal retention. Soil Sci. 99: 278-284.
- _____, 1966. Organo-metallic interactions in soils: 5. Stability constants of Cu^{2+} -, Fe^{2+} - and Zn^{2+} -fulvic acid complexes. Soil Sci. 102: 361-365.
- _____, 1967. Organo-metallic interactions in soils: 7. Stability constants of Pb^{2+} -, Ni^{2+} -, Mn^{2+} -, Co^{2+} -, Ca^{2+} - and Mg^{2+} -fulvic acid complexes. Soil Sci. 103: 247-252.
- SEBERA, D.K., Elektronenstructuur en chemische binding. Prisma Technica. Het Spectrum N.V., Utrecht.
- STEVENSON, F.J. 1972. Organic matter reactions involving herbicides in soil. J. Environ. Quality 1: 333-344.
- S.V.A., 1974. Grondwaterverontreiniging bij de vuilstort Ambt-Delden. Rapport V, SVA/938, Amersfoort: 55PP.
- ZANONI, A.E., 1973. Potential for groundwater pollution from the land disposal of solid wastes. CRC Critical Reviews in Environmental Control: 226-260.