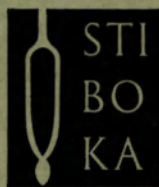


NN31396.1593.2

STICHTING VOOR BODEMKARTERING
WAGENINGEN

MINERALOGISCH ONDERZOEK NAAR DE PRECIPITATIE
VAN ZWARE METALEN IN PERCOLATIEPROEVEN MET
VUILSTORTWATER



Stichting voor Bodemkartering
Postbus 98
6700 AB Wageningen
Tel. 08370-19100

Rapport nr. 1593
Project nr. 71.7024

MINERALOGISCH ONDERZOEK NAAR DE PRECIPITATIE VAN ZWARE
METALEN IN PERCOLATIEPROEVEN MET VUILSTORTWATER

A. Breeuwsma
en
W. Balkema

ISBN 90 327 0121 5

ISBN 142332

Wageningen, februari 1981

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotocopie, microfilm en op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de Stichting voor Bodemkartering en het Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening.



	INHOUD	Blz.
	VOORWOORD	5
1	INLEIDING	7
2	PROEFGEGEVENS	9
3	WERKZAAMHEDEN	11
3.1	Bemonstering	11
3.1.1	REF-kolommen	11
3.1.2	SVP-kolommen	11
3.2	Röntgendiffractie-analyse	11
4	RESULTATEN	13
4.1	REF-kolommen	13
4.2	SVP-kolommen	16
5	RELATIE MET HET CHEMISCH ONDERZOEK	17
5.1	REF-kolommen	17
5.2	SVP-kolommen	17
6	CONCLUSIES	19
7	SAMENVATTING	21
8	LITERATUUR	23
	 TABELLEN	
1	Overzicht van het materiaal in de kolommen en de gebruikte percolatievloeistof	9
2	Referentiemineralen die bij de identificatie werden gevonden en de d-waarden (A^0) en relatieve intensiteiten (%-en) van de gebruikte diffractiepieken	14
3	Samenstelling van de neerslagen in de referentiekolommen. De getallen geven de intensiteit van de hoogste of de op één na hoogste röntgendiffractiepiek in "counts per second". De getallen tussen haakjes geven het aantal aanwezige pieken weer.	15
4	Ionstraal van enkele zware metalen	15

VOORWOORD

Het onderzoek werd uitgevoerd in opdracht van het Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening. Het vormt een onderdeel van het project "Kolomproeven zware metalen" dat dit instituut uitvoert in opdracht van het Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne.

De werkzaamheden werden uitgevoerd bij de afdeling Bodemchemie en Kleimineralogie door W.Balkema, onder leiding van Dr.Ir. A.Breeuwsma.

De Directeur,

Ir. R.P.H.P.van der Schans

Om het gedrag van zware metalen in de bodem onder vuilstortplaatsen te kunnen bestuderen werden door het Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening (RID) proeven opgezet waarbij synthetisch vuilstortwater over grondkolommen van verschillende samenstelling werd geleid. Het verloop van de daarbij optredende biologische, chemische en fysische processen werd nagegaan door chemische analyses uit te voeren in de gepercoleerde vloeistof en - na afloop van de proef - in de grond. Om speciaal de invloed van vetzuren op de mobiliteit van de zware metalen te onderzoeken werden de proeven met en zonder vetzuren in het kunstmatig samengestelde "vuilstortpercolaat" uitgevoerd.

Uit de wateranalyses bleek, dat bij afwezigheid van vetzuren de zware metalen (Cu, Pb, Zn, Ni) door precipitatie in de kolommen achterbleven. In aanwezigheid van vetzuren bleek geen precipitatie op te treden, behalve misschien bij Cu. Om de aard van de precipitatieprocessen en de gevormde neerslagen te kunnen vaststellen, werd besloten een mineralogisch onderzoek m.b.v. röntgendiffractie uit te voeren.

Voorafgaande aan de bespreking van de verrichte werkzaamheden en de bij dit onderzoek gevonden resultaten worden ten behoeve van de interpretatie van deze resultaten eerst enkele relevante proefgegevens vermeld.

2 PROEFGEGEVENS

Voor een volledig overzicht wordt verwezen naar het concept-eindrapport van het R.I.D. (Lagas en Loch, 1981). De proeven werden uitgevoerd met 3 kolommen gevuld met zand, zand en fijn verdeelde klei en zand met brokken klei. Het zand bestond uit kalkrijk duinzand met een CaCO_3 -gehalte van 1,8% en een C-gehalte van 0,5%. De klei bevatte 12% CaCO_3 , <0,1% C en 32% van de fractie <2 μm . De kolommen hadden een diameter van ca. 18 cm, zodat per 10 cm hoogte naar schatting ongeveer 3,5 kg grond aanwezig was. De lengte van de grondkolommen bedroeg ongeveer 110 cm.

Er werden twee soorten percolatievloeistof gebruikt: een referentieoplossing (REF), waarin de vetzuren ontbraken en een synthetisch vuilstortpercolaat (SVP), waaraan vetzuren waren toegevoegd in concentraties zoals die in praktijksituaties kunnen voorkomen. Verder bevatten beide oplossingen de macro-elementen Na, K, NH_4 , Ca, Mg en Fe en de anionen Cl^- , SO_4^{2-} en HCO_3^- . Als sporenelementen werden de zware metalen Cu, Zn, Pb, Ni en Mn toegevoegd (1 mmol per liter). Bovendien werd in beide gevallen ascorbinezuur toegevoegd om de redoxpotentiaal te bufferen en zo oxydatie van $\text{Fe}(\text{II})$ te voorkomen.

Het percolatiedebiet bedroeg 0,5 liter per dag wat overeenkomt met een percolatiesnelheid van 16 mm per dag. In totaal werd ongeveer 100 liter doorgeleid.

De samenstelling van de percolatievloeistof werd regelmatig bepaald, zowel in de vloeistof die onder uit de kolom kwam als in de vloeistof die op verschillende diepten werd afgetapt. Aan het eind van de proef werd in de grond de hoeveelheid uitwisselbare zware metalen bepaald en de hoeveelheid zuur-extraheerbaar metaal (0,1 M HCl).

Tabel 1 geeft een overzicht van de vulling van de kolommen en de gebruikte percolatievloeistof.

Tabel 1 Overzicht van het materiaal in de kolommen en de gebruikte percolatievloeistof

kolom nr.	REF-kolommen			SVP-kolommen		
	1	2	3	4	5	6
Percolatievloeistof	referentie-oplossing (zonder vetzuren)			synthetisch vuilstortpercolaat (met vetzuren)		
Kolom gevuld met	zand	zand + klei (fijn)	zand + klei (brokken)	zand	zand + klei (fijn)	zand + klei (brokken)

3 WERKZAAMHEDEN

3.1 Bemonstering

3.1.1 REF-kolommen

Voor het röntgendiffractie-onderzoek werden alleen de REF-kolommen uitvoerig bemonsterd. Voor deze bemonstering (augustus 1980) werd de grond voorzichtig aan de bovenkant uit de kolommen geperst en laagsgewijs bemonsterd. Per laag werden verschillende monsters genomen voor chemische analyses, slijpplaatonderzoek of röntgendiffractie-onderzoek. Tabel 3 geeft een overzicht van de monsters die voor het röntgendiffractie-onderzoek werden genomen. De verkleuring, i.c. de zwartkleuring die in de kolommen werd waargenomen wees reeds direct op de aanwezigheid van sulfiden. Om zoveel mogelijk te voorkomen dat er na de monsternamen oxydatie op zou treden werden de monsters in een koelkast bewaard, de volgende dag in een koelbox vervoerd en na aankomst in het laboratorium in een diepvrieskist geplaatst. Vervolgens werden de monsters in drie groepen gevriesdroogd.

3.1.2 SVP-kolommen

De SVP-kolommen werden in september 1980 hoofdzakelijk bemonsterd voor chemische analyse en slijpplaatonderzoek. Voor röntgendiffractie-onderzoek werd alleen een monster genomen van een "zwart-grijs" tot "zwart-bruin" gekleurd neerslag bovenin de kolommen (0-1 mm, beschrijving RID).

Bij de monstervoorbereiding voor de röntgendiffractie-analyse vielen deze monsters vooral op door een vaalgroene kleur. Microscopisch onderzoek toonde aan, dat er inderdaad een groen neerslag op de zandkorrels aanwezig was.

3.2 Röntgendiffractie-analyse

Voor het röntgendiffractie-onderzoek werd eerst in enkele gevallen het totale monster onderzocht. Op deze wijze konden vrijwel geen verontreinigingen worden aangetoond. Omdat onder het microscoop bleek dat het zwarte neerslag hoofdzakelijk als een huidje op de zandkorrels aanwezig was, werd in het verdere onderzoek alleen het fijne materiaal gebruikt. Dit werd d.m.v. ultrasonore trillingen (met een Sonifier) in water in suspensie gebracht en afgeschonken (gedecanteerd) nadat de grove bestanddelen (vooral kwarts) waren bezonken. De suspensie werd daarna op een zilverfilter gebracht dat op zijn beurt op een keramisch plaatje (korund) rustte. De vloeistof werd daarna afgezogen.

Dank zij deze werkwijze kon met een zeer geringe hoeveelheid materiaal (ca. 10 mg) worden volstaan. De toepassing van een zilverfilter bleek daarbij zeer essentieel te zijn, omdat het minder röntgendiffractiepieken geeft dan korund. In totaal waren in het meetgebied slechts 2 pieken aanwezig (bij d-waarden van 2,36 en 2,045 Å) van het dragermateriaal. In een aantal gevallen bleken in de röntgendiffractogrammen Ag_2S -pieken aanwezig te zijn. In deze gevallen werd opnieuw wat fijn materiaal verzameld. Dit werd daarna uitgewassen (met water en alcohol) voordat het op het filter werd gebracht. Daarna werden geen Ag_2S -pieken meer gevonden.

De preparaten werden onderzocht met een Philips diffractometer. Er werd gebruik gemaakt van Co-K_α -straling en een Fe-filter. De generatorspanning bedroeg 40 kV en de stroomsterkte 25 mA. De instelling van divergentie-, ontvang- en strooispleet was resp. 1° , 0,2 mm en 1° . De papiersnelheid bedroeg 1 cm per minuut, de goniometersnelheid $1^\circ 2\theta$ per minuut en het meettraject $2-80^\circ 2\theta$. Tijdkonstante: 4 sec.; volle schaaluitslag: 400 cps.

Voor de indentificatie werd gebruik gemaakt van de sets 1-28 van de Powder Diffraction File van de Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Eerst werden de "onbekende" pieken opgezocht door vergelijking van de diffractogrammen van de monsters uit de grondkolommen met die van het onbehandelde materiaal. De d-waarden, die uit de positie van de onbekende pieken werden berekend, en de intensiteit van deze pieken, werden vervolgens vergeleken met die van mineralen welke in het JCPDS-systeem aanwezig zijn. Daartoe werden in eerste instantie de gegevens voor de sulfiden en carbonaten van Cu, Pb, Ni, Zn, Fe en Mn opgezocht met behulp van de Alphabetical Index for Inorganic Compounds. Voor de volledige gegevens van de geïdentificeerde mineralen werd de "Selected Powder Diffraction Data for Minerals" geraadpleegd. Bij de REF-monsters konden met deze procedure de onbekende pieken vrijwel altijd worden geïdentificeerd. Bij de SVP-monsters, en bij de REF-monsters waarin Ag_2S was gevormd, was een andere zoekmethode nodig. Hierbij werd gebruik gemaakt van het Search Manual for Inorganic Compounds.

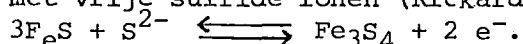
4 RESULTATEN

4.1 REF-kolommen

De onbekende pieken in de röntgendiffractogrammen konden op één geval na, allen worden toegeschreven aan ijzer- en lood-sulfiden (Tabel 2). De uitzondering wordt gevormd door monster nr. 3-1, waarin zwakke pieken van een kopersulfide mineraal zijn gevonden en waarin twee pieken niet konden worden geïdentificeerd (met d-waarden 2,64 en 1,862 Å⁰).

De neerslagen in de referentiekolommen bleken hoofdzakelijk te bestaan uit mackinawiet ("FeS") en galena (PbS) (Tabel 3). Het eerstgenoemde mineraal veroorzaakt naar alle waarschijnlijkheid de zwarte kleur zoals dat ook vaak in gereduceerde sedimenten het geval is (Rickard, 1972) en onder vuilstortplaatsen ook wel is gevonden (Breeuwsma en Van Engers, 1975). De "metaalkleurige" monsters bevatten alleen loodsulfide. De kleur en glans van deze monsters stemmen goed overeen met die welke het mineraal galena in natuurlijke milieus bezit (Deer et al, 1962). Uit Tabel 3 blijkt, dat de kleur en de glans van dit mineraal in aanwezigheid van ijzersulfide worden gemaskeerd.

In één monster (nr. 1-5) werd in een duplobepaling naast mackinawiet ook greigiet (Fe₃S₄) aangetroffen. Dit is een mineraal dat onder natuurlijke omstandigheden ook vaak naast mackinawiet voorkomt. Vermoedelijk ontstaat het daaruit door een reactie met vrije sulfide-ionen (Rickard, 1972):



Het bleek, dat deze omzetting ook na het vriesdrogen nog in het betreffende monster optrad. Na 3 maanden was de intensiteit van de hoogste FeS-piek teruggelopen van 182 naar 34 cps (in hetzelfde preparaat gemeten). Overigens zijn zowel mackinawiet als greigiet metastabiël bij normale temperatuur en druk. Op langere termijn worden beide mineralen in de bodem omgezet in pyriet (FeS₂).

Het lijkt op het eerste gezicht opvallend, dat er slechts in één geval (nr. 3-1) aanwijzingen zijn voor de vorming van een kopersulfide mineraal (digeniet, Cu_{1.8}S) en dat nikkel- en zinksulfide mineralen geheel ontbreken.

Wanneer men echter de ionstraal van de onderzochte metalen vergelijkt (Tabel 4) dan blijkt dat het Pb²⁺-ion aanzienlijk groter is dan de overige ionen. Dit heeft tot gevolg, dat het Pb²⁺-ion niet in de FeS-structuur past en Cu²⁺, Zn²⁺, en Ni²⁺ wél.

De laatstgenoemde drie ionen kunnen daardoor in de FeS-fase worden opgenomen (isomorfe vervanging), terwijl dit voor het Pb²⁺-ion niet mogelijk is. Dat er bij Cu in één geval toch sprake lijkt van de vorming van een afzonderlijke kopersulfide-fase is hiermee niet in strijd wanneer men aanneemt dat de Cu-concentratie plaatselijk kan verschillen. Naarmate deze concentratie hoger wordt, wordt de kans op de vorming van een afzonderlijke Cu-sulfide-fase ook groter. Mogelijk is iets dergelijks opgetreden in, of aan de rand van het onderzochte kleibrokje.

Tenslotte kan worden opgemerkt, dat ook in de natuur gevormde

Tabel 2 Referentiemineralen die bij de identificatie werden gevonden en de d-waarden (A°) en relatieve intensiteiten¹⁾ (%-en) van de gebruikte diffractiepieken

Mineraal	Mackinawiet		Galena		Greigiet		Digeniet	
kleur	zwart		loodgrijs		zwart		blauw-zwart	
chem. formule	Fe _{1,125} S		PbS		Fe ₃ S ₄		Cu _{1,8} S	
JCPDS-nr.	15-37		5-592		16-713		9-64	
	d	rel.int.	d	rel.int.	d	rel.int.	d	rel.int.
	5,03*	100						
			3,43*	84	3,50	30		
							3,21	40
							3,05	10
	2,97	80	2,97	100	2,98	100		
							2,79	40
					2,47	55		
	2,31	80						
			2,10	57				
					2,017	10		
							1,973*	100
					1,901	30		
	1,838	40						
	1,808	80						
			1,79	35				
					1,746*	75		
	1,725	40						
			1,714	16			1,686	30
	1,674	20						
	1,562	30						

¹⁾ rel.intensiteit is uitgedrukt in procenten van de hoogste piek van het betreffende mineraal

* piek die gebruikt is in tabel 3.

Tabel 3 Samenstelling van de neerslagen in de referentie-kolommen. De getallen geven de intensiteit van de hoogste of de op één na hoogste röntgendiffractiepiek in "counts per second". De getallen tussen haakjes geven het aantal aanwezige pieken weer.

Monsternr.	Diepte (cm)	Kleur en materiaal	FeS mackinawiet	PbS galena	Fe ₃ S ₄ greigiet	Cu _{1,8} S digeniet
1-1	5	bruin	-	-	-	-
1-2	10	zwart	-	-	-	-
1-3	20	zwart	36 (4)	104 (4)	-	-
1-4	50	zwart("goud")	-	32 (2)	-	-
1-5	55	zwart	182 (8)	60 (5)	-	-
1-5	55	zwart(duplo)	174 (6)	88 (4)	70 (6)	-
1-6	110	zwart')	-	-	-	-
2-1	5	bruin	-	-	-	-
2-2	18	"metaalkleur"	-	50 (4)	-	-
2-3	18	zwart	94 (5)	56 (4)	-	-
2-4	35	"metaalkern"	-	94 (5)	-	-
2-5	35	zwart	154 (7)	12 (2)	-	-
2-6	45	zwart	160 (8)	7 (2)	-	-
2-7	70	grijs	-	-	-	-
3-1	0	"metaalkl." kleibrokje	-	34 (3)	-	40 (5)
3-2	5	"goudkl."klei	-	28 (2)	-	-
3-3	5	"metaalkleur"	-	16 (2)	-	-
3-4	15	zwart kleibrokje	36 (3)	-	-	-
3-5	20	zwart zand	-	66 (5)	-	-
3-6	20	zwarte klei	50 (5)	-	-	-
3-7	32	"metaalkl."zand	-	34 (4)	-	-
3-8	40	zwart	-	64 (4)	-	-
3-9	85	zwart')	-	-	-	-

') Bij het uitvoeren van de mineralogische analyse was de zwarte kleur niet meer aanwezig.

Tabel 4 Ionstraal van enkele zware metalen

Ion	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cu ⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
Ionstraal (A°)	0,74	0,80	0,72	0,69	0,72	0,96	0,74	0,97	1,20

ijzersulfiden vaak wat Ni, Co, e.d. bevatten en dat een der belangrijkste koperertsen uit chalkopyriet (CuFeS_2) bestaat (Deer et al., 1962).

Het is niet erg waarschijnlijk dat er naast de genoemde sulfiden nog andere mineralen gevormd zijn. Absolute zekerheid bestaat daarover echter niet omdat de detectiegrenzen niet bekend zijn. Voor de sulfidemineralen ligt de detectiegrens bij de gevolgde methode waarschijnlijk in de orde van grootte van enkele 100-en mg per kg. De deeltjesgrootte (diameter) wordt in dit geval op grond van de breedte van de pieken geschat op 250 à 300 Å. Wanneer de deeltjesgrootte aanzienlijk lager zou liggen bestaat de kans dat de pieken nauwelijks meer zichtbaar zijn bij een concentratie van enkele 100-en mg per kg.

4.2 SVP-kolommen

Het groene neerslag uit de SVP-kolommen bleek uit calciumoxalaat te bestaan. In de drie onderzochte monsters waren 25 à 30 pieken aanwezig van het mineraal weddeliet (JCPDS nr. 17-541). Andere "onbekende" pieken waren niet aanwezig.

5 RELATIE MET HET CHEMISCH ONDERZOEK

5.1 REF-kolommen

Het mineralogisch onderzoek m.b.v. röntgendiffractie verschaft op twee punten aanvullende informatie t.o.v. het chemisch onderzoek.

1. Aard van de precipitatieprocessen.

Het mineralogisch onderzoek toont aan dat er wel precipitatie van sulfiden optreedt maar - waarschijnlijk - niet van carbonaten. Bij het chemisch onderzoek werden aanwijzingen voor sulfide-precipitatie gevonden uit de doorbraakcurven. Daarnaast werd ook de mogelijkheid van de vorming van carbonaten niet uitgesloten geacht (Lagas en Harmsen, 1980). In deze beschouwing werd echter geen rekening gehouden met de invloed van sulfide-precipitatie. Omdat ijzersulfide aanzienlijk slechter oplosbaar is dan ijzercarbonaat lijkt de gelijktijdige vorming van carbonaten in aanwezigheid van sulfide ook chemisch gezien niet waarschijnlijk. De vorming van metallisch koper (Lagas en Loch, 1981) wordt door het röntgendiffractie-onderzoek niet bevestigd.

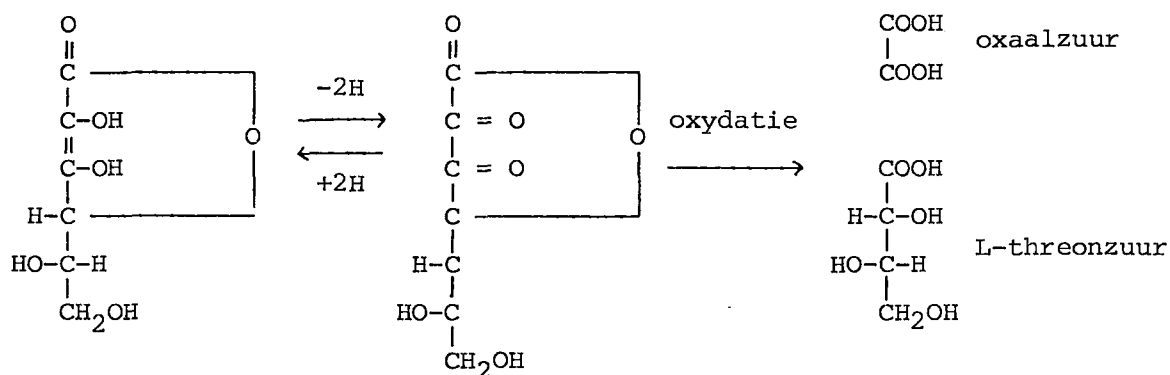
2. Verloop van de precipitatieprocessen.

Uit het röntgendiffractie-onderzoek komt naar voren dat zware metalen, zoals Cu, Zn en Ni, door isomorfe substitutie in een "FeS"-mineraal kunnen worden opgenomen. Dit doet zich voor wanneer de concentratie van deze metalen klein is t.o.v. Fe. Doordat dit bij vuilstortplaatsen meestal het geval is zullen deze metalen vermoedelijk ook in de praktijk veelal niet als afzonderlijk sulfidemineraal voorkomen, maar met Fe "coprecipiteren".

5.2 SVP-kolommen

Het röntgendiffractie-onderzoek van het neerslag dat bovenin de SVP-kolommen is gevormd leverde een verrassend resultaat op, omdat oxaalzuur van oorsprong niet in het synthetische vuilstortpercolaat aanwezig is.

De verklaring voor het ontstaan van oxaalzuur moet vermoedelijk in de oxydatie van het toegevoegde ascorbinezuur worden gezocht (Holleman, 1960):



L-ascorbinezuur

dehydro-ascorbinezuur

De aanwezigheid van oxaalzuur en een oxalaatneerslag is van betekenis voor de interpretatie van de chemische gegevens. Enerzijds is het mogelijk dat, behalve Ca, ook een deel van de zware metalen, met name bij Cu en Pb, in oxalaatvorm in de kolommen achtergebleven is. De concentratie van deze elementen is in de toplaag van deze kolommen zeer hoog t.o.v. de overige lagen (bijlage 5, Lagas en Loch, 1981). Anderzijds is het in principe mogelijk dat de sterk complexerende oxalaationen ondanks hun lage concentratie, de mobiliteit van de metalen hebben bevorderd. Bovendien kan ook het mogelijk aanwezige threonzuur hiertoe hebben bijgedragen. Gezien de aanwezigheid van een carboxylgroep en een hydroxylgroep naast elkaar vormt dit zuur met zware metalen vermoedelijk sterkere complexen dan bij de lagere vetzuren het geval is. Het gegeven dat er géén uitspoeling van Cu is geconstateerd doet echter vermoeden dat het eerstgenoemde mechanisme, althans voor dit metaal, het belangrijkste is geweest.

6 CONCLUSIES

1. In de REF-kolommen, die met synthetisch vuilstortpercolaat zonder vetzuren zijn behandeld, heeft precipitatie van sulfiden plaatsgevonden. Daarbij zijn mackinawiet ("FeS") en galena (PbS) uitgekristalliseerd. Mackinawiet kleurt de grond zwart en galena geeft een loodgrijze metaalglans aan de korrels. De overige zware metalen (Cu, Zn en Ni) worden vermoedelijk vooral door isomorfe substitutie in de "FeS"-structuur opgenomen.
2. Er zijn geen aanwijzingen gevonden voor andere precipitatieprocessen, bijv. carbonaatvorming.
3. In de SVP-kolommen, die met "gewoon" synthetisch vuilstortpercolaat zijn behandeld, blijkt een neerslag van calciumoxalaat (weddeliet) gevormd te zijn. Dit wijst op een oxydatie van ascorbinezuur tot oxaalzuur en - vermoedelijk - threonzuur. Hoewel de invloed van deze zuren op de mobiliteit van de zware metalen op het eerste gezicht lijkt mee te vallen, vereist dit aspect nog nadere aandacht.

In opdracht van het Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening werd m.b.v. röntgendiffractie een mineralogische analyse uitgevoerd in grondmonsters die afkomstig zijn van percolatieproeven met synthetisch vuilstortwater waaraan naast zware metalen wèl (SVP) of géén (REF) vetzuren waren toegevoegd. Doel van het onderzoek was vast te stellen welke precipitatieprocessen verantwoordelijk waren voor de vastlegging van Cu, Pb, Zn en Ni in afwezigheid van vetzuren en van Cu in aanwezigheid van vetzuren.

Tijdens en na de bemonstering werden speciale voorzorgsmaatregelen getroffen om oxydatie van de monsters zoveel mogelijk te voorkomen. Ten behoeve van de röntgendiffractie-analyse werd het fijne materiaal geconcentreerd en op een zilverondergrond gebracht. Op deze wijze konden concentraties van enkele 100-en mg per kg worden geanalyseerd.

In de REF-kolommen (22 monsters) bleken hoofdzakelijk mackinawiet ("FeS") en galena (PbS) te zijn ontstaan. Mackinawiet gaf een zwarte kleur aan de grond en galena een loodgrijze metaalglans. De overige zware metalen (Cu, Zn en Ni) kwamen niet (Zn, Ni), of vrijwel niet (Cu), als afzonderlijke sulfidemineralen voor. Dit wordt toegeschreven aan het optreden van isomorfe substitutie van deze metalen in de "FeS"-fase.

Er zijn geen aanwijzingen gevonden voor andere precipitatieprocessen, zoals bijv. carbonaatvorming.

In de SVP-kolommen werd alleen een groen neerslag, dat zich bovenin de kolommen had gevormd, onderzocht. Dit bleek uit calciumoxalaat te bestaan. De vorming hiervan moet vermoedelijk aan oxydatie van het als redoxbuffer toegevoegd ascorbinezuur worden toegeschreven. Daarbij ontstaat oxaalzuur en threonzuur. Het lijkt niet uitgesloten dat het oxalaatneerslag ook tot precipitatie van Cu heeft geleid. Dit vereist een nadere analyse van de chemische gegevens en mogelijk ook aanvullend onderzoek.

8 LITERATUUR

- Breeuwsma, A. en
L.E.van Engers 1975 Verontreiniging en zuivering
van grondwater bij vuilstort-
plaatsen H₂O(8), 6-9.
- Deer, W.A., R.A.Howie en
J.Zussman 1962 Rock-forming Minerals. Vol. 5
Non-silicates, Longmans, Green
and Co., London.
- Handbook of Chemistry and
Physics 1980 Ed. R.C.Weast, C.R.C.Press Inc.,
Florida, U.S.A., 60th edition.
- Holleman, A.F. 1960 Leerboek der organische chemie,
Wolters, Groningen, blz. 390 e.v.
- Joint Committee on Powder
Diffraction Standards 1974 Selected Powder Diffraction Data
(JCPDS). Swarthmore, P.A. for Minerals. First Edition.
19081, U.S.A. 1978a Alphabetical Index for Inorganic
Compounds, Sets 1-28.
1978b Search Manual for Inorganic Com-
pounds, Hanawalt Method.
- Lagas, P. en K.Harmsen 1980 Complexering van zware metalen
in vuilstortpercolaat, Rapport
van het Rijks Instituut voor
Drinkwatervoorziening, CBH 80-01.
- Lagas, P. en J.P.G.Loch 1981 Kolomproef zware metalen, Concept-
eindrapport van het Rijks Insti-
tuut voor Drinkwatervoorziening,
CBH 81-62.
- Rickard, D.F. 1972 Sedimentary iron sulphide forma-
tion, Proceedings Int.Symposium
on Acid Sulphate Soils, ILRI-
publication no. 18, Vol. 1, 28-62.

BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW

ISBN 90 327 0121 5