

Standaard bodemonderzoek kan misleidend zijn

Kijk verder dan je neus lang is!

Hoe 'out of the box' denken, alternatieve technieken, wetenschappelijke kennis en expertise in het veld helpen bij het beoordelen van complexe anorganische verontreinigingen. Elektronenmicroscop, röntgendiffractie en portable XRF zijn ingezet om meer grip te krijgen op de reële risico's van uitloging van pyriet-as in een kleiput op het terrein van een steenfabriek. Het GRiP® concept biedt hier de ruimte voor.

Door: Huig Bergsma en Denny Schanze

Over de auteurs:

Huig Bergsma (BodemBergsma, info@bodembergsma.nl)
Denny Schanze (ARCADIS, denny.schanze@arcadis.nl)

INLEIDING

Bodemverontreinigingen als (indirect) gevolg van pyro- en hydrometallurgische processen zijn ouder dan de weg naar Rome. In de oudheid lagen bevolkingskernen en de plek waar ertsen gedolven en bewerkt werden meestal ver uit elkaar. Door de snel waarneembare effecten van arseen was arseen houdend erts al vroeg impopulair. Maar voor metalen als kwik en lood waren de gevolgen voor de gezondheid moeilijker te herkennen omdat de problemen met het zenuwstelsel pas later opduiken. Veelzeggend is wel dat de verschillende godheden van de smedkunst (Hephaistos, Vulcanus en Wielant) consequent kreupel werden afgebeeld. Tot ver in de 20e eeuw, toen metallurgie en bevolking door voortschrijdende uitdijing wel bij elkaar kwamen, werd weinig rekening gehouden met de schadelijke gevolgen van de verspreiding van zware metalen in het milieu. In sommige gevallen werden de zware metalen zelfs actief gedistribueerd. Zo werd zink-as aangeboden als onkruidvrije wegverharding en werd pyriet-as vanuit Duitsland aangevoerd om her en der in Nederland kleiputten op te vullen.

DE OPKOMST VAN HET STANDAARD BODEMONDERZOEK

Vanaf eind jaren '70/begin jaren '80 werd de omvang en het potentiële gevaar van de bodemverontreinigingen duidelijk. Dit betekende een enorme groei voor het milieukundig bodemonderzoek. Hordes met potjes, flesjes en edelmanboren bewapende veldwerkers werden het veld ingestuurd om de eveneens snel groeiende milieukundige laboratoria van monsters te voorzien. Al gauw werden protocollen, voorschriften, NEN-normen en richtlijnen opgesteld om de kwaliteit te waarborgen en de efficiëntie te verhogen. Daarnaast specialiseerde het personeel van de milieukundig adviesbureau's naar veldwerkers, adviseurs en projectleiders.

Het vaststellen en in kaart brengen van een verontreiniging was één ding. Een grotere uitdaging was vervolgens het beoordelen van de risico's en binnen planning en budget opruimen van de aangetroffen vervuilingen.

WANNEER HET PROBLEEM NIET STANDAARD OP TE LOSSEN IS

Voor veel verontreinigingen is de traditionele aanpak van onderzoek en sanering acceptabel. Sommige verontreinigingen echter zijn een zodanig grote geochemische, infrastructurele en financiële uitdaging dat ze jaren vooruit zijn geschoven. Een voorbeeld hiervan is de pyriet-as op het bedrijfsterrein van een baksteenproducent in Gelderland. Tussen 1982 en 1996 zijn 11 oriënterende, nadere, historische en aanvullende onderzoeken uitgevoerd waarbij de vervuiling volgens de meest gebruikelijke werkwijze ruimtelijk en chemisch in kaart is gebracht. In deze rapporten wordt de toestand 21 jaar na depositie 'urgent' genoemd en wordt gewaarschuwd voor verspreiding. Het nadeel van deze keten van onderzoeken was dat de opdrachtgever telkens opnieuw geconfronteerd werd met kosten voor hetzelfde soort onderzoek, maar steeds verschillende, dat steeds leidde tot dezelfde dure oplossing.

GRiP® (GUARANTEED REMEDIATION INSURANCE PROGRAM)

Toen de sanering daadwerkelijk aan de orde kwam werd uiteindelijk niet gekozen voor een traditionele oplossing, maar werd gekozen voor een GRiP® contract. Door het contract wordt de probleemhebber van zijn verantwoordelijkheden verlost en wordt voor een vaste prijs een structurele oplossing voor het probleem gegarandeerd. Deze aanpak heeft als groot voordeel dat de beslissing om een bepaalde onderzoeks-/saneringsstrategie uit te voeren bij de opdrachtnemer komt te liggen. Die wil geen enkele optie over het hoofd zien om het project zo efficiënt en succesvol mogelijk af te ronden!

Kenmerk van GRiP® projecten is de zware rol van hydrologen, bodemkundigen en geochemici aan het begin van de werkzaamheden. Een diepgaand vooronderzoek leidt namelijk sneller naar de oplossing. Het toevoegen van een mineraloog/geochemicus aan de boorploeg leidde bij de pyriet-as te Gelderland tot de volgende extra informatie:

1. De pyriet-as bestaat uit twee uiterlijk verschillende materialen (grijspaarse as en bordeauxrode as).
2. In de aslaag is een schijngrondwaterspiegel aanwezig.
3. Direct onder de as bevindt zich een duidelijk waarneembare solide niet plastische gecementeerde laag. In eerder onderzoek uit 1996 wordt de gecementeerde laag in verschillende boringen als puinlaag beschreven. De laag is dus wel waargenomen maar niet correct geïnterpreteerd.

4. Ondanks het gebruik van een 'schone' boorteknik vindt visueel waarneembare contaminatie van diepere lagen plaats.

Dit mogen redelijk eenvoudige observaties lijken, maar leiden tot compleet andere inzichten dan de voorgaande onderzoeken.

DE PORTABLE XRF

Vervolgens moet de chemie van de pyriet-as en de onderliggende bodemlagen in kaart worden gebracht. Sinds de eerste bemonstering van de locatie te Gelderland is veel veranderd qua mogelijkheden in het veld. De portable XRF is een goed voorbeeld van een techniek die het mogelijk maakt om in korte tijd veel te weten te komen over de chemie in de bodem. Koper, arseen en lood slaan

Sinds midden jaren '90 is veel veranderd

bijvoorbeeld direct onder de slakken neer, zink dringt een aantal decimeter verder de zand/kleilaag in. Opvallend aan de onderzochte pyriet-as is verder dat de gehalten aan lood, arseen, zink en koper veel hoger zijn dan die van andere in de literatuur beschreven pyrietslakken. De hierboven beschreven grijs paarse as bevat zelfs tot 20% lood. Dit is opmerkelijk omdat de pyriet-as afkomstig is van een bedrijf dat dit soort metalen terugwint. Het kan zijn dat deze pyriet-as niet geschikt was voor terugwinning van de waardevolle metalen, het kan ook zijn dat deze slak niet meer gebruikt werd omdat destijds met deze vorm van terugwin-



FOTO 1: WATERVERZADIGDE PYRIET-AS RUST OP GECEMENTEERDE LAAG EN KLEILAAGJE MET DAARONDER DROOG ZAND.

ning gestopt werd. Door het hoge detailniveau van de XRF gegevens wordt duidelijk dat lood niet of slechts zeer beperkt uitspoelt. De verhoogde lood gehalten die op grotere diepte in grond en grondwater worden aangetroffen lijken daarmee in tegenpraak, maar gekoppeld aan de eerder genoemde veldobservaties kan geconcludeerd worden dat dit veroorzaakt is door de grondboring zelf. De feitelijke vaste verontreiniging van de bodem onder de pyriet-as bedraagt dan niet meer dan 0,7 meter.

DE MINERALOGIE

Als je vervolgens naar de totaalgehalten van arseen en de zware metalen zou kijken, kun je nog steeds concluderen dat het om een risicovolle verontreiniging gaat. Maar klopt dat wel? Is iets dat in hoge concentraties aanwezig is altijd gevaarlijk? Nee, hoe gevaarlijk een stof is, is direct gerelateerd aan de beschikbaarheid en dat wordt bepaald door de kristallijne structuur van de stof en/of de chemische samenstelling. De kristallijne structuur kun je achterhalen door een mineralogische analyse uit te voeren met een XRD (röntgen diffractie). Een XRD analyse vertelt je in welke mineralen arseen en de zware metalen aanwezig zijn, en belangrijker, hoe stabiel deze verbindingen onder verschillende condities zijn. Sulfaten zijn doorgaans goed oplosbaar, sulfiden zorgen bij oxidatie voor een sterke verlaging van de pH, silicaten en fosfaten zijn doorgaans stabiel. De mineralen die met deze analysetechniek in de pyriet-as werden aangetroffen waren: gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hematiet ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetiet/maghemiet (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), beudantiet ($\text{Pb}(\text{Fe,Zn,Cu})_3(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6$), scorodiet (FeAsO_4) en anglesiet (PbSO_4). Het enige mineraal dat in dit rijtje redelijk oplost is gips. De overige mineralen lossen niet of slecht op. Voor scorodiet is het verder van belang dat de omgeving lichtzuur en oxiderend blijft. Opvallend is de aanwezigheid van beudantiet, een mineraal uit de aluniet supergroep en verwant aan jarosiet ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). Beudantiet is een van de meest stabiele mineralen uit deze groep maar komt in pyriet-assen veel minder voor dan het minder stabiele jarosiet. Wat voor informatie kun je uit deze analyse halen? De mineralen waarin zware metalen en arseen aanwezig zijn, zijn slecht oplosbaar. De aanwezigheid van gips zorgt daarbij voor hoge sulfaatgehalten waardoor de evenwichtsconcentratie voor anglesiet en beudantiet sterk overschreden wordt en de feitelijke oplosbaarheid nog lager komt te liggen. Scorodiet blijft stabiel zolang de omgeving licht zuur en oxiderend blijft. Dit geeft aan dat uitloging uit deze mineralen op korte termijn afwezig en op lange termijn mogelijk gering zal zijn. Ook geeft het aan dat in-situ sanering met alkalische stoffen (bij voorbeeld door in-situ stabilisatie en solidificatie (ISS) of immobilisatie) mogelijk arseen mobiliseert door de afbraak van scorodiet.

Uitloging is afwezig of gering

Onder de slakken werden in de gecementeerde laag met de XRD naast kwarts, veldspaat en klei de mineralen smithsoniet (ZnCO_3), sideriet (FeCO_3) en gips aangetroffen. Verder weg van de slakken namen sideriet, smithsoniet en gips af en nam de hoeveelheid kalk in de bodem toe. Hieruit kan afgeleid worden dat direct na depositie van de pyriet-as een uitloging van een (licht) zure zink- en ijzersulfaat oplossing op gang kwam die in de ondergrond met het aanwezige kalk tot smithsoniet, sideriet en gips reageerde. Aangezien gips een twee keer groter molair volume heeft dan kalk en er ook nieuwe carbonaten gevormd werden is het niet moeilijk voor te stellen dat de laag direct onder de slakken dicht gecementeerde. Door middel van doorlatendheidstesten is gekeken in hoeverre deze laag ondoorlatend is geworden. De verticale



FOTO 2: SCHIJNGRONDWATERSPIEGEL, CONTAMINATIE VAN DIEPER GELEGEN ZANDLAGEN.

doorlatendheid is bepaald en vergeleken met de kleilagen om de pyriet-as heen. Het blijkt dat de gecementeerde laag weliswaar een hogere doorlatendheid kent dan de klei op de locatie (respectievelijk $1 \cdot 10^{-5}$ m/d en $1,4 \cdot 10^{-7}$ tot $1,5 \cdot 10^{-6}$ m/d) maar desalniettemin vergelijkbaar is met de doorlatendheid van zware klei ($< 1,4 \cdot 10^{-4}$ m/d) en dus als ondoorlatend kan worden beschouwd. Hierdoor werd verdere uitloging belemmerd en kon een schijn-grondwaterspiegel ontstaan. Dat de uitloging in dit stadium vrijwel tot stilstand is gekomen wordt bevestigd door een korreldiffusieproef uitgevoerd op de pyriet-as waaruit blijkt dat zink en sulfaat nog steeds de hoofdcomponenten van de uitloging zijn.

SCANNING ELECTRON MICROSCOPE

Uit de data verkregen door veldwerk, XRF en XRD krijg je al een aardig beeld van de verontreiniging en misschien genoeg voor het trekken van een werkbare eindconclusie. Toch blijven er een aantal blinde vlekken: niet alle vaste stoffen zijn kristallijn, de XRD heeft moeite mineralen te detecteren die minder dan 1-2% aanwezig zijn en sommige mineralen kunnen vreemde stoffen in hun kristalrooster inbouwen. Om ook deze vragen te beantwoorden is een zestal monsters (drie bodem en drie pyriet-as) met de scanning electron microscope bekeken. Dit apparaat geeft de mogelijkheid om mineralen op uiterlijk te herkennen en per mineraalkorrel chemisch te analyseren. De belangrijkste conclusies waren: maghemiet kan enkele procenten arseen bevatten, beudantiet is het belangrijkste mineraal in de pyriet-as dat koper en zink bevat. In de bodem is naast zinkcarbonaat ook zinkhydroxide en amorfe zinkaluminosilicaat gevormd. Geen informatie die de voorgaande conclusies verwerpt, maar wel verder aanscherpt.

WAT WAS AL BEKEND?

Deze studie is in grote lijnen uitgevoerd volgens het Duitse onderzoek 'Gefährdungspotential pyrit- und schwermetallhaltiger Kiesabbrände aus der Schwefelsäureproduktion' uit 2001 van Ellen Clauss uitgevoerd op pyriet-assen uit de omgeving van Kelheim. In dit onderzoek wordt aangegeven dat de risicobeoor-

deling van dergelijke stoffen niet mogelijk is zonder daarbij een gedegen mineralogische studie uit te voeren. Clauss beschrijft in haar studie dat de uitloging van pyriet-assen in verschillende stadia verloopt, waar elk stadium gedomineerd wordt door het oplosningsevenwicht van een specifiek mineraal. Het eerste stadium is de uitloging van restzwavelzuur en goed oplosbare zouten zoals $ZnSO_4$. Daarna verschuift het evenwicht naar de oplossing van het redelijk oplosbare gips. Pas als het gips volledig uitgelooft is gaan de resterende mineralen zoals jarosiet in oplossing. In het onderzoek wordt een 40-jaar oude pyriet-as met een jonge pyriet-as vergeleken en blijkt na al die tijd het stadium van de gipsoplossing nog niet gepasseerd. De relatieve hoge uitloging van zink en sulfaat in de korreldiffusieproef op de pyriet-as in Gelderland is een aanwijzing dat deze as nog niet geheel door de eerste fase van uitloging heen is. Het uitlogingsproces is zwaar vertraagd en mogelijk zelfs gestopt doordat de infiltratie van hemelwater enerzijds en de uitloging naar onder anderzijds verhinderd wordt door respectievelijk een asfalt- en een gecementeerde laag.

CONCLUSIE

Het onderzoek laat zien dat door inzet van meer geavanceerde analyse technieken, wetenschappelijke kennis en mineralogische expertise in een complexe situatie andere conclusies getrokken kunnen worden dan bij een standaard bodemonderzoek. Door de verantwoordelijkheid voor het eindresultaat bij de opdrachtnemer te leggen, zoals bij een GRiP®-contract, ontstaat deze ruimte. Vooral het vroegtijdig betrekken van expertise bij de opzet van het onderzoek en in het veld is van doorslaggevend belang. Waarvoorheen het arseen en lood in het grondwater onder de pyriet-as werd toegeschreven aan uitloging van de pyriet-as, blijkt door veldobservatie, gedegen analysewerk en logisch redeneren dat dit het gevolg is van de monstername zelf. Nu geven de data aan dat er een geochemisch stabiele situatie is ontstaan waarbij elk ingrijpen nauwelijks tot verbetering leidt, maar mogelijk zelfs negatieve gevolgen heeft. Het is aannemelijk dat een oplossing gebaseerd op de traditionele aanpak niet tot milieuwinst geleid had.