

Bepaling en modellering van de biogeochemische processen die het gedrag van zware metalen in grondwater bepalen

Het gedrag van zware metalen in grondwater is sterk afhankelijk van de biologische en geochemische reacties in de aquifer. Deze processen bepalen de fluxen van zware metalen in het bodem-grondwater-oppervlaktewater continuüm. In het kader van het Europese AQUATERRA project heeft VITO het gedrag van zware metalen onder invloed van redoxgradiënten in grondwater bestudeerd en gemodelleerd. Uit de studie blijkt dat in-situ vastlegging van zware metalen door het doseren van een koolstofbron mogelijk is, maar sterk afhangt van de beginsamenstelling van het grondwater en de aquifer. Mogelijk bieden aquifers in riviervalleien mogelijkheden om zware metalen te binden voor ze in de rivier komen.

Inleiding

Door menselijke activiteiten kunnen zware metalen op de bodem terecht komen en verder in het watersysteem getransporteerd worden waar ze mogelijk kwetsbare receptoren schade kunnen toebrengen. Natuurlijke eigenschappen van bodems en aquifers, zoals gelaagdheid, de aanwezigheid van kleimineralen, organische stof, grondwatersamenstelling en micro-organismen kunnen benut worden om de metaalpluimen te atteneren op hun weg naar de receptor. Een bekende saneringstechniek die dit potentieel exploiteert, is de in-situ bioprecipitatie waarbij micro-organismen mee instaan voor de vastlegging van zware metalen in grondwater. In deze bijdrage gaan we dieper in op de interactie tussen grondwater- en aquiferkenmerken en micro-organismen om zware metalen vast te leggen. De processen werden bestudeerd en gemodelleerd in de module BIOGEOCHEM van het Europese onderzoeksproject AQUATERRA (<http://www.attempto-projects.de/aquaterra/>). Het is immers van belang deze processen goed te begrijpen, opdat risico's van verontreinigde sites op het watersysteem dan goed kunnen worden ingeschat en beheerst. Met name voor grootschalig verontreinigde gebieden waar klassieke saneringstechnieken niet haalbaar zijn, zijn in-situ technieken waardevolle alternatieven.

Tabel 1: Kenmerken van de aquifers gebruikt in de batch tests

	Dommel	Maas
pH	6.29	7.56
organische stof (%)	0.4	11.78
CEC (meq/100g ds)	2.3	7.2
arseen (mg/kg ds)	<2	34
cadmium (mg/kg ds)	0.5	<0,5
zink (mg/kg ds)	18	255
ijzer (mg/kg ds)	2050	38500
totaal zwavel (mg S/kg ds)	<300	7400

CEC: bepaald volgens ISO 11260:1994(E) (BaCl₂); andere parameters volgens Afvalstoffenanalysecompendium (AAC - <http://www.vito.be/milieu/milieumetingen8a2b.htm>)

Aquiferkenmerken

Een combinatie van incubatie batchtesten met aquifer materiaal en modellering werd gebruikt om de effecten van wijzigende redoxcondities op de metaalvastlegging te bestuderen. Daarbij werd uitgegaan van aquifer materiaal onder sites die met zware metalen verontreinigd zijn. De eerste site is een zinkassendepot in het Dommelbekken dat gekenmerkt wordt door een zandig aquifer materiaal met een lage vastleggingscapaciteit. De tweede site is een industrieterrein in het Maasbekken waarvan het aquifer materiaal bestaat uit kalkrijk stenig lemig materiaal met een hogere vastleggingscapaciteit. Tabel 1 illustreert het verschil tussen de twee aquifers. De vastleggingscapaciteit voor zware metalen wordt uitgedrukt door de kationenuitwisselingscapaciteit of CEC en wordt in belangrijke mate bepaald door het gehalte organische stof. De contaminatie van het aquifer materiaal is gering zoals uit de totale metaalgehalten blijkt. Daarnaast is de hoeveelheid zwavel indicatief voor het potentieel om metalen vast te leggen via bioprecipitatie. Deze is duidelijk groter in de aquifer t.h.v. de Maas.

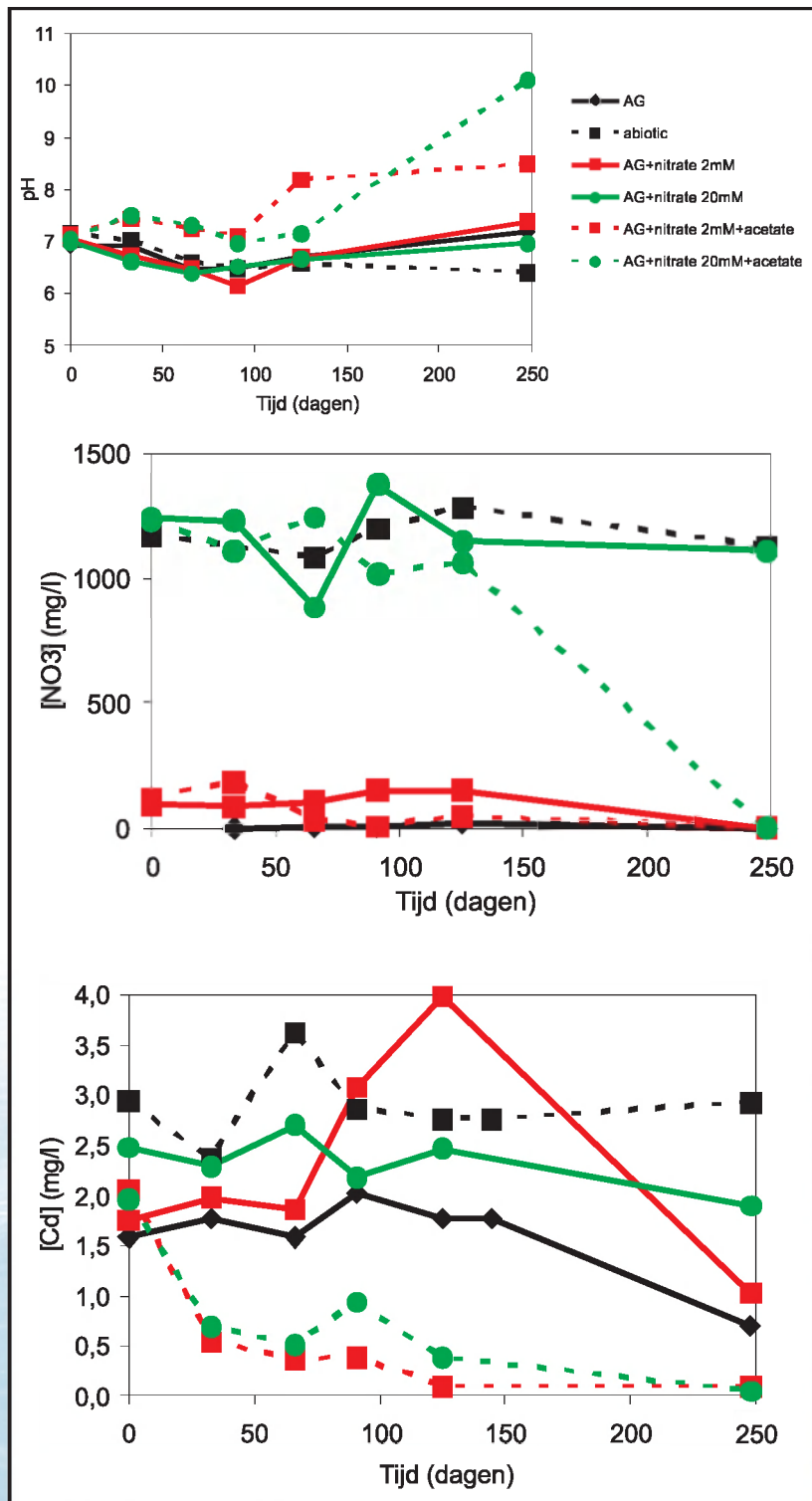
Batch testen onder variërende redoxcondities

De aquiferstalen werden onderworpen aan statische incubatietesten waarbij een hoeveelheid aquifer materiaal in evenwicht werd gebracht met het grondwater waaraan nog extra metalen As, Cd en Zn werden toegevoegd, naast de toevoeging van een externe koolstofbron onder de vorm van acetaat. Om de variërende redoxcondities na te bootsen, werd de proef herhaald voor variërende concentraties aan elektronenacceptoren zuurstof, nitraat, en sulfaat. Telkens werd een abiotische controle getest waarbij de microflora werd afgedood. De evolutie van de concentraties aan zware metalen, pH, zuurstof, nitraat, ijzer, sulfaat en acetaat werd gemeten in functie van de tijd door telkens een incubatiestaal op te offeren en te analyseren.

De resultaten van de incubatie-experimenten met het "Dommel" aquifer materiaal worden gegeven

voor nitraat als electronenacceptor en Cd als metaal (Figuur 1). Gedetailleerde resultaten voor meerdere metalen en electronenacceptoren kunnen worden gevonden in Vanbroekhoven et al. (2007). Uit de resultaten voor de Dommel blijkt dat nitraatreductie optreedt bij toediening van een koolstofbron en dat gaat gepaard met een toename van de pH. De toename van de pH leidt op haar beurt tot een verlaging van de Cd concentraties in oplossing. In afwezigheid van de koolstofbron en in afwezigheid van nitraat is er slechts

Figuur 1: Evolutie van pH, nitraat en Cd concentraties in incubatietesten met Dommel aquifer



een beperkte reductie in opgeloste metaalconcentratie. Nitraten kunnen in het grondwater aanwezig zijn onder invloed van landbouwactiviteiten en aldus de mobiliteit van zware metalen in het grondwater verlagen, tenminste als er voldoende en geschikte electronendonoren zoals koolstof aanwezig zijn. Valleigebieden van rivieren zijn vaak gekenmerkt door verhoogde koolstofgehalten zodat zij een potentieel hebben om zowel nitraat als metalen uit het grondwater te verwijderen voor het in de rivier komt. Dit wordt nog verder bestudeerd.

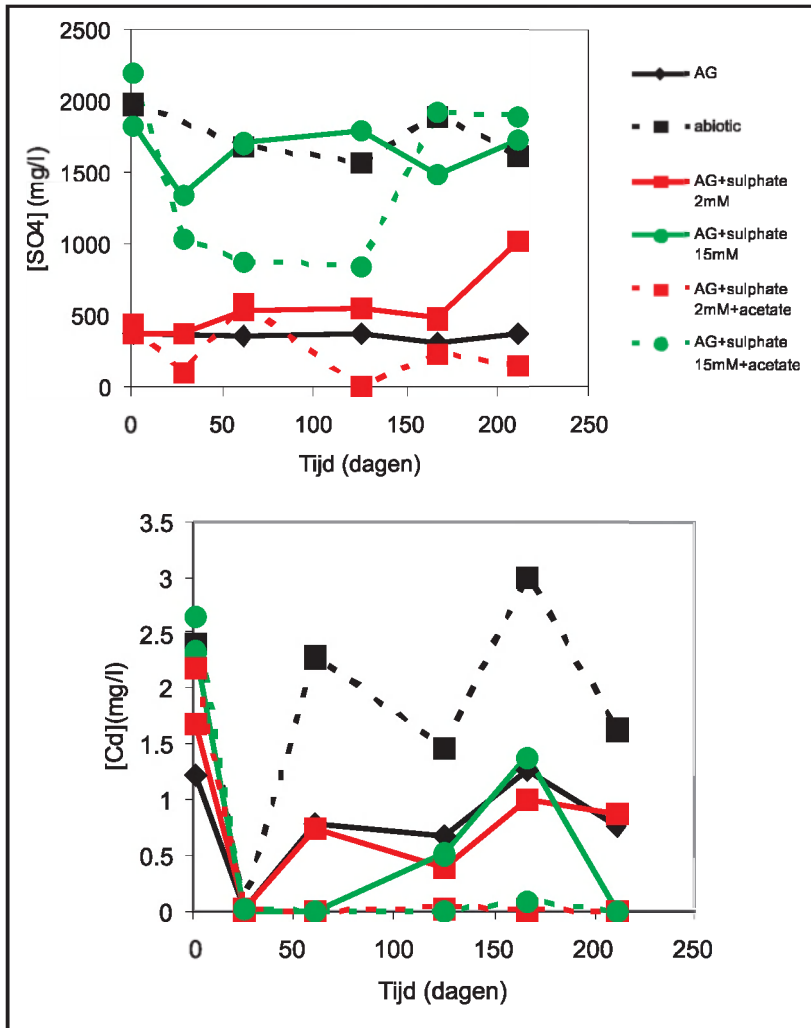
In gevallen van bodemverontreiniging kunnen er ook verhoogde sulfaatconcentraties in het grondwater aanwezig zijn, zoals in de verontreinigde site aan de Maas. Indien condities in het grondwater voorkomen of gecreëerd worden waarbij sulfaat gereduceerd wordt tot sulfiden, kunnen zware metalen neergeslagen worden als metaalsulfiden. Dit wordt geïllustreerd aan de hand van de testen op het aquifermateriaal van de industriële site aan de Maas. Figuur 2 toont dat, onder toediening van een externe koolstofbron, Cd na 25 dagen verwijderd is uit de oplossing en dat dit gepaard gaat met een daling van de sulfaatconcentraties. In het geval geen koolstofbron wordt toegediend nemen de concentraties na verloop van tijd weer toe in oplossing na een bijkomende toediening van het metaal aan de batches.

Modellering

Om de extrapolatie van de labotesten naar de veldsituatie te maken en na te gaan in hoeverre metaalpluimen beheerst kunnen worden, zijn modellen nodig. De incubatie-experimenten kunnen geïnterpreteerd worden via een gedetailleerde mechanistische modellering met geochemische modellen om de modelparameters af te leiden, maar deze modellen zijn niet eenvoudig op te schalen naar de veldschaal. Om de resultaten van de incubatietesten te gebruiken in een modellering op de schaal van een perceel of groter, kan gebruik gemaakt worden van een vast-vloeibaar verdelingscoëfficiënt (K_d). Deze werd bepaald als de verhouding van de verwijderde hoeveelheid metaal en de evenwichtsconcentratie in oplossing op het einde van de incubatietest. De vast-vloeibaar verdelingscoëfficiënt, bepaald zoals hierboven beschreven, is gebaseerd op de totaal hoeveelheid verwijderd metaal en gaat ervan uit dat alle metaal labiel of uitwisselbaar is. De verdelingscoëfficiënt kan gecorrigeerd worden voor de hoeveelheid labiel metaal indien deze in een onafhankelijk experiment bepaald is (b.v. door een isotoop van het metaal toe te dienen of via specifieke extractietechnieken, zoals Tessier et al., 1979) (resultaten niet getoond).

De berekende globale K_d -waarden voor de condities met en zonder koolstoftoediening werden verder gebruikt in de modellering van de verspreiding van een cadmiumpluim in het grondwater in de zandige aquifer van de Kempen. De model-

Figuur 2: Evolutie van sulfaat en Cd concentraties in incubatietesten met Maas aquifer



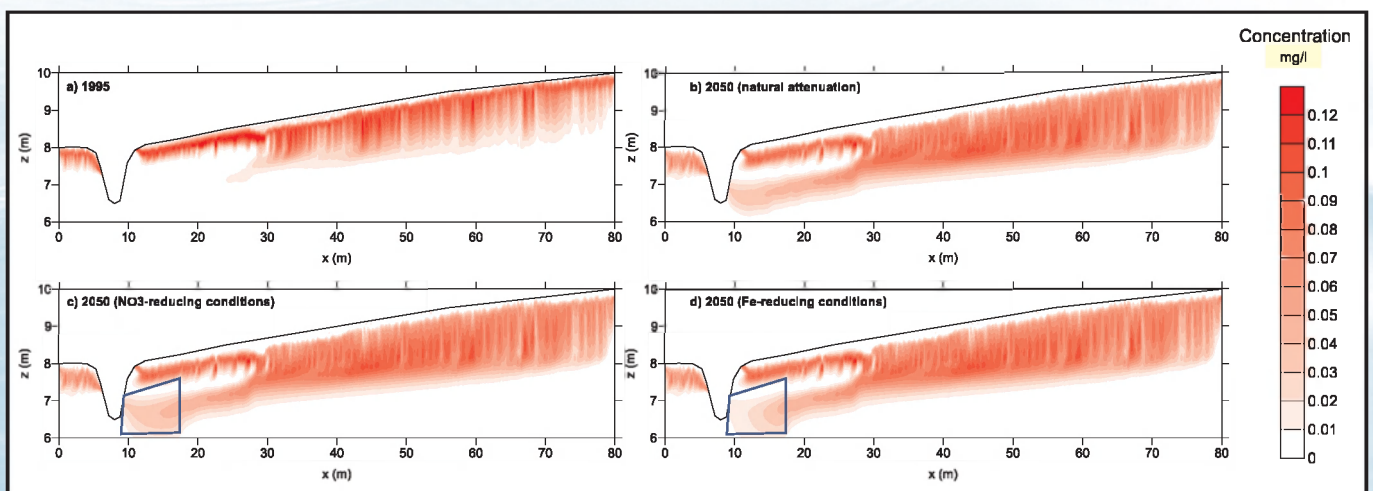
lering werd uitgevoerd voor een transect van ongeveer 80m loodrecht op een rivier met de HYDRUS-2D software (Simunek et al., 1999) die waterstroming en stoftransport in een variabel gesatureerd poreus medium simuleert. Gegevens voor de bronterm van Cd depositie en voor de opbouw en kenmerken van de onverzadigde zone

werden bekomen uit Seuntjens (2000). In het modeldomein werd een reactieve zone opgenomen in de buurt van de rivier waar resp. nitraatreducerende en ijzerreducerende condities worden gecreëerd door toediening van een externe koolstofbron. De reactieve zone is conceptueel een zone met een hogere K_d , berekend uit de incubatietesten met koolstofbron zoals hiervoor beschreven. Figuur 3 en Figuur 4 tonen de modelresultaten. Het Cd is doorgebroken naar het grondwater en zal de komende tientallen jaren de rivier bereiken in concentraties die de normen van grondwater ($5 \mu\text{g/L}$) en oppervlaktewater ($1 \mu\text{g/L}$) overschrijden. Door de realisatie van een reactieve zone kan de pluim vertraagd worden en kunnen lagere concentraties in grondwater worden gerealiseerd. In de berekeningen werd gewerkt met eerder conservatieve K_d waarden, afgeleid uit de evenwichtsconcentraties tijdens de incubatietesten: $K_d = 7 \text{ L/kg}$ (natuurlijke condities), $K_d = 17 \text{ L/kg}$ voor de nitraatreducerende condities en $K_d = 43 \text{ L/kg}$ voor de ijzerreducerende condities. In de batch testen varieerde de K_d voor de nitraatreducerende condities op het einde van de incubatieproef van 42 tot 1039 L/kg. Naar verwachting zullen deze hogere K_d -waarden ook in het veld kunnen gerealiseerd worden, omdat de verblijftijd van de metalen voldoende groot is t.o.v. de tijd waarover de reductiereactie verloopt.

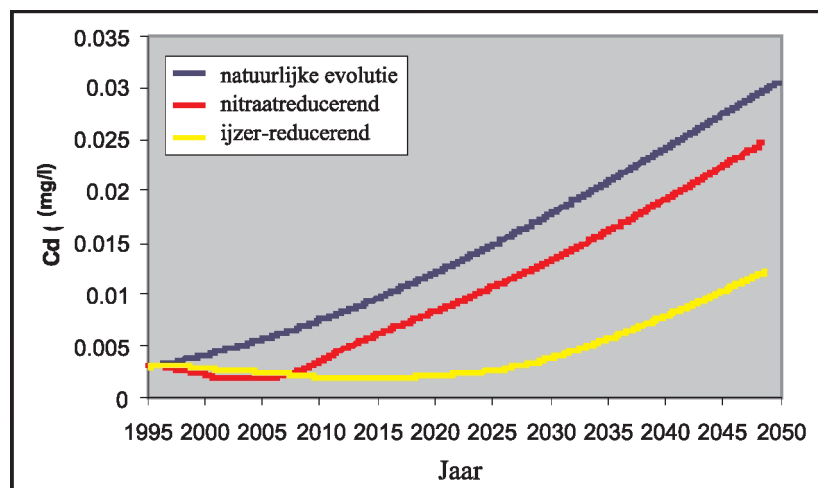
Conclusies

Karakterisatie van aquifermateriaal met het oog op verwijdering van zware metalen uit grondwater d.m.v. in situ bioprecipitatie hebben aangetoond dat onder gunstige condities van grondwatersamenstelling en aquiferkenmerken verhoogde sorptie of immobilisatie van zware metalen kan gerealiseerd worden. De resultaten geven aan dat valleigebieden die van nature uit meer koolstof bevatten door interacties tussen de rivier en de vallei, potentieel hebben om metalen te verwijderen voor ze in de rivier terecht komen. In het licht van het risicomanagement van groot-schalig verontreinigde gebieden en de bepaling

Figuur 3: Evolutie van de cadmiumpluim zonder en met toediening van een externe koolstofbron Nitraatreducerend en ijzerreducerende condities worden bekomen na toediening van de koolstofbron



Figuur 4: Effect van de reactieve zone op de cadmiumconcentraties in het grondwater ter hoogte van de rivier.



gen van de Europese grondwaterdirectieve, is het potentieel van deze valleigebieden om contaminanten te atteneren, een belangrijk element.

Referenties

Tessier, A. Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51: 844-851.

Simunek, J., M. Sejna, and M. Th. van Genuchten. 1999. The HYDRUS-2D software package for simulating two-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media. Version 2.0, IGWMC - TPS - 53, International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 251 pp.,.

Seuntjens, P. 2000. Reactief transport in heterogene poreuze media. Cadmiumuitspoeling in zure zandgronden. PhD thesis, Universiteit Antwerpen, 236 pp.

Vanbroekhoven, K., S. Van Roy, C. Gielen, M. Maesen, A. Ryngaert, L. Diels, and P. Seuntjens. 2007. Microbial Processes as Key Drivers for Metal (Im)mobilization along a Redox Gradient in the Saturated Zone. *Env. Pollut.*, 148, 3, 759-769.

P. Seuntjens¹,
K. Vanbroekhoven²,
I. Joris¹,
S. Van Roy²,
L. Diels²

VITO
¹Integrale Milieu Studies, Land en Water Management,
²Milieu- en procesttechnologie,
Boeretang 200,
2400 Mol