Uitloog- en transportmodellen. Inventarisatie van bodemproceskennis in relatie tot gevoeligheden en onzekerheden in modellen voor uitloging en reactief transport van stoffen in de bodem

Comans, R.N.J. **(ECN)** *
Dijkstra, J.J. **(ECN)**
Meeussen, J.C.L. **(ECN)** **
Groenenberg, J.E. **(Alterra)**
Spijker, J. **(RIVM)**

Februari 2014
ECN-E--13-072
* Inmiddels werkzaam bij WUR
** Inmiddels werkzaam bij NRG

Verantwoording

Dit onderzoek is uitgevoerd in opdracht van het Ministerie van Infrastructuur en Milieu (IKC44998) en Stichting Kennisontwikkeling en Kennisoverdracht Bodem (SKB) (projectnummer PT8448), ECN projectnummer 6.0003.

“Hoewel de informatie in dit rapport afkomstig is van betrouwbare bronnen en de nodige zorgvuldigheid is betracht bij de totstandkoming daarvan kan ECN geen aansprakelijkheid aanvaarden jegens de gebruiker voor fouten, onnauwkeurigheden en/of omissies, ongeacht de oorzaak daarvan, en voor schade als gevolg daarvan. Gebruik van de informatie in het rapport en beslissingen van de gebruiker gebaseerd daarop zijn voor rekening en risico van de gebruiker. In geen enkel geval zijn ECN, zijn bestuurders, directeuren en/of medewerkers aansprakelijk ten aanzien van indirecte, immateriële of gevolgschade met inbegrip van gederfde winst of inkomsten en verlies van contracten of orders.”

Inhoudsopgave

	Samenvatting	**4**
1	**Inleiding**	**5**
1.1	Kader van het project	5
1.2	Leeswijzer	6
2	**Validatie van modelvoorspellingen**	**8**
2.1	Toetsing geochemisch model voor een breed stoffenpakket	8
2.2	Vergelijking geochemisch model met eenvoudige partitiemodellen	21
2.3	Toetsing reactief transportmodel met kolomproeven	35
2.4	Toetsing reactief transportmodel in een veldsituatie	48
3	**Keuzes en onzekerheden bodemchemie en hydrologie**	**58**
3.1	Niet-stationaire en preferente waterstroming in het reactief transportmodel	58
3.2	Brandbreedte chemische bodemeigenschappen	68
3.3	Gevoeligheid voor onzekerheden in chemische bodemeigenschappen	68
3.4	Effect van keuzes en onzekerheden op berekende kritische emissiewaarden	72
4	**Conclusies en aanbevelingen**	**76**
4.1	Belangrijkste conclusies	76
4.2	Aanbevelingen	79

Bijlagen

A.	Bandbreedte parameters STONE database	80

Samenvatting

Dit rapport doet verslag van een aantal studies die in de periode 2008-2013 zijn ondernomen om de modelbenadering te valideren en verder te ontwikkelen die ten grondslag ligt aan de berekening van emissienormen voor bouwstoffen en grote bodemtoepassingen (GBT) in het Besluit Bodemkwaliteit. De toepassing van deze modelbenadering verbreedt zich momenteel richting andere beleidskaders, zoals Introductie Duurzaam Stortbeheer (IDS), Emissies naar grondwater (UMG), en het gebruik van grond en bagger voor de herinrichting van Diepe Plassen.

In het kader van het Besluit Bodemkwaliteit hebben RIVM en ECN in de periode 2005-2006 de beïnvloeding van de bodem- en grondwaterkwaliteit berekend ten gevolge van de uitloging van bouwstoffen. Deze berekeningen, uitgevoerd met de reactief transportmodellen PEARL en ORCHESTRA, zijn gebruikt voor de afleiding van emissienormen voor bouwstoffen. In 2006 heeft de Technische Commissie Bodembescherming (TCB) geconcludeerd dat beide modellen geschikt zijn voor het onderbouwen van generieke emissienormen voor bouwstoffen ten aanzien van anorganische stoffen, in het bijzonder met betrekking tot de relatief mobiele en immobiele stoffen. Echter voor stoffen met een daartussen liggende mobiliteit, waaronder de zware metalen, wees de commissie op belangrijke verschillen in de voorspellingen van de twee modellen. Om te komen tot een grotere betrouwbaarheid van voorspellingen heeft de TCB destijds geadviseerd om de gevoeligheden voor specifieke bodemprocessen en parameters nader in kaart te brengen. Tevens is gewezen op het belang van validatie van voorspellingen.

Het doel van dit project is geweest om een bijdrage te leveren aan de invulling van aandachtspunten uit het bovengenoemde TCB advies. Dit project is specifiek gericht op het valideren van een aantal aspecten van het mechanistische geochemische model in ORCHESTRA met laboratoriumproeven en veldgegevens en op het inventariseren van bodemproceskennis en daarmee samenhangende gevoeligheden en onzekerheden modelvoorspellingen met reactief transport. Met de resultaten zijn belangrijke hiaten in specifieke bodemproceskennis vastgesteld ten behoeve van verder onderzoek en implementatie in stoftransportmodellen. Dit resultaat wordt gebruikt om de kwaliteit van modelvoorspellingen van de uitloging en het reactief transport van stoffen in de bodem te verbeteren.

1

Inleiding

1.1 Kader van het project

Dit rapport doet verslag van een aantal studies die in de periode 2008-2013 zijn ondernomen om de modelbenadering te valideren en verder te ontwikkelen die ten grondslag ligt aan de berekening van emissienormen voor bouwstoffen en grote bodemtoepassingen (GBT) in het Besluit Bodemkwaliteit. De toepassing van deze modelbenadering verbreedt zich momenteel richting andere beleidskaders, zoals Introductie Duurzaam Stortbeheer (IDS; Brand et al., 2014), Emissies naar grondwater (UMG; Spijker et al., 2009, 2013), en het gebruik van grond en bagger voor de herinrichting van Diepe Plassen.

In het kader van het Besluit Bodemkwaliteit hebben RIVM en ECN in de periode 2005-2006 de beïnvloeding van de bodem- en grondwaterkwaliteit berekend ten gevolge van de uitloging van bouwstoffen. Deze berekeningen, uitgevoerd met de reactief transportmodellen PEARL en ORCHESTRA, zijn gebruikt voor de afleiding van emissienormen voor bouwstoffen. In 2006 heeft de Technische Commissie Bodembescherming (TCB) advies uitgebracht met betrekking tot de geschiktheid van de twee rekenmodellen voor het onderbouwen van generieke emissienormen voor bouwstoffen ten aanzien van anorganische componenten. De TCB heeft geconcludeerd dat beide modellen daarop goede perspectieven bieden, in het bijzonder met betrekking tot de relatief mobiele en immobiele stoffen. Echter voor stoffen met een daartussen liggende mobiliteit, waaronder de zware metalen, wees de commissie op belangrijke verschillen in de voorspellingen van de twee modellen. Om te komen tot een grotere betrouwbaarheid van voorspellingen heeft de TCB destijds geadviseerd om de gevoeligheden voor specifieke bodemprocessen en parameters nader in kaart te brengen. Tevens is gewezen op het belang van validatie van voorspellingen.

Het ministerie van IenM heeft eind 2006 beleidsmatig gekozen voor de “mechanistische” geochemische modelbeschrijving in ORCHESTRA die in het bovengenoemde Bouwstoffenproject is ontwikkeld en toegepast. Ook vanuit andere beleidskaders waarin deze modelbenadering toepassing vindt bestaat er behoefte aan

een nadere kwantificering van onzekerheden, validatie van modelvoorspellingen en transportprocessen (waaronder het effect van voorkeursstroming) in de onverzadigde zone.

Het doel van dit project is geweest om een bijdrage te leveren aan het valideren van een aantal aspecten van het mechanistische geochemische model dat is opgezet in het modelplatform ORCHESTRA (Meeussen, 2003). Het is specifiek gericht op het inventariseren van bodemproceskennis en daarmee samenhangende gevoeligheden en onzekerheden (bandbreedten) in modelvoorspellingen van de uitloging en het reactief transport van stoffen in de bodem. Met de validatie en gevoeligheidsanalyse wordt beoogd om belangrijke hiaten in specifieke bodemproceskennis vast te stellen t.b.v. verder onderzoek en implementatie in stoftransportmodellen. Hiermee wordt beoogd om de kwaliteit van modelvoorspellingen van de uitloging en het reactief transport van stoffen in de bodem te verbeteren.

1.2 Leeswijzer

Terminologie

Het model dat is opgezet in het modelplatform ORCHESTRA (Meeussen, 2003) bestaat uit een onderdeel dat de chemische interacties beschrijft (verdeling van stoffen tussen de vaste bodem en de bodemoplossing), en een onderdeel dat daarnaast ook de waterstroming beschrijft en kan worden “aangezet” wanneer dat nodig is. Het onderdeel dat alleen de chemische interacties in de bodem en bodemoplossing beschrijft zal worden aangeduid met als het “geochemische model”. Dit onderdeel, dus zonder watertransport, wordt gebruikt wanneer de toetsing plaatsvindt met batchproeven zonder transport. Wanneer het model in combinatie met watertransport wordt gebruikt, wordt het model aangeduid met “reactief transportmodel”.

Het rapport is ingedeeld aan de hand van de volgende deelonderzoeken:

Validatie van modelvoorspellingen (Hoofdstuk 2)
De voorspellingen van het reactief transportmodel dat is gebruikt voor de afleiding van kritische emissiewaarden voor bouwstoffen in het Besluit Bodemkwaliteit wordt op vier aspecten gevalideerd:

- Toetsing van het geochemische model aan de gemeten verdeling van stoffen tussen vaste bodem en bodemoplossing in laboratorium (batch) experimenten voor het brede stoffenpakket (Paragraaf 2.1);
- Vergelijking van modelprestaties tussen het geochemische model en eenvoudige partitie-modellen voor laboratorium (batch) experimenten (Paragraaf 2.2);
- Toetsing van het reactief transportmodel van stoffen (d.w.z., een combinatie van het geochemische model met transport van water) aan laboratorium (kolom) experimenten (Paragraaf 2.3);
- Toetsing van modelvoorspellingen aan meetgegevens in een praktijksituatie (Paragraaf 2.4).

Inventarisatie keuzes en onzekerheidsfactoren bodemchemie en hydrologie en effect op emissiewaarden van matig mobiele stoffen (Hoofdstuk 3)

- Invloed van gedetailleerdere beschrijving van waterstroming op berekening van stoftransport (Paragraaf 3.1);
- Bandbreedten van belangrijke chemische bodemeigenschappen (Paragraaf 3.2);
- Gevoeligheid van modelresultaten voor variatie in chemische en hydrologische bodemparameters (Paragraaf 3.3);
- Effect van keuzes m.b.t. chemische bodemeigenschappen en watertransport op berekende kritische emissiewaarden (Paragraaf 3.4).

Conclusies en aanbevelingen die volgen uit bovenstaande deelonderzoeken worden gepresenteerd in Hoofdstuk 4.

Bijlage A bevat de vastgestelde bandbreedten van belangrijke bodemparameters als functie van de diepte, afgeleid uit de STONE-database.

Referenties

Spijker J, Comans RJN, Dijkstra JJ, Groenenberg BJ, Verschoor AJ, *Uitloging van grond. Een modelmatige verkenning.* RIVM Rapport 711701077/2009.

Spijker J, Groenenberg BJ, Comans RNJ, Dijkstra, JJ, *Leaching of inorganic contaminants towards groundwater – impact assessment of the Dutch Soil Quality Decree on groundwater*. RIVM Report 607711014/2013. In preparation.

Brand E, De Nijs T, Claessens J, Dijkstra JJ, Comans RNJ, Lieste R. *Development of emission testing values for pilot landfills for sustainable landfill practices. Phase 2: Proposals for testing values.* RIVM Rapport 607710002, 2014. In preparation.

Meeussen, JCL. *ORCHESTRA: An Object-Oriented Framework for Implementing Chemical Equilibrium Models.* Environmental Science & Technology 37 (6) 175-1182, 2003.

2

Validatie van modelvoorspellingen

2.1 Toetsing geochemisch model voor een breed stoffenpakket

2.1.1 Inleiding

De in het Bouwstoffenproject gebruikte geochemische modelbenadering is voor een belangrijk deel van het relevante stoffenpakket getoetst op basis van meetgegevens van beschikbare schudexperimenten. Hieronder wordt beschreven op welke wijze de toetsing is uitgevoerd met meetgegevens van een breed spectrum van stoffen, welke beschikbaar zijn uit dezelfde pH-afhankelijke schudproeven als die van Dijkstra et al. (*1*). De toetsing is recentelijk verwerkt tot een publicatie in *Environmental Science and Technology* (*2*) waarnaar wordt verwezen voor verdere details.

Daar waar de term "uitloogbaarheid" wordt gebruikt, wordt in feite de bedoeld de "oplosbaarheid". Het verspreidingsrisico van een stof in de bodem wordt bepaald door de fractie van de totaalconcentratie van een stof in de bodem dat in oplossing kan gaan, en daardoor vatbaar is voor neerwaarts transport door de bodem. De oplosbaarheid van een stof in de bodem is een functie van veel factoren, waarbij de pH en de hoeveelheden en typen reactieve oppervlakken (zoals opgeloste organische stof), de meest bepalende zijn.

2.1.2 Beschikbare meetgegevens

De proeven van Dijkstra et al. (*1, 2*) bestaan uit pH-statische proeven, dat wil zeggen dat van elke bodem de oplosbaarheid van de aanwezige stoffen wordt vastgesteld in water bij verschillende pH. Hiertoe worden een aantal individuele submonsters bij een

bepaalde vloeistof/vaste stof verhouding (meestal 10 L water/kg droge stof) gedurende 48 uur geroerd. De pH voor elk van de submonsters wordt vanaf het begin van de proef constant gehouden op de gewenste waarde door computergestuurde dosering van HNO_3 en/of NaOH. Aan het eind van de evenwichtstijd worden de suspensies gecentrifugeerd en gefiltreerd over 0.2 micrometer membraanfilters en worden de filtraten voor chemische analyse aangeboden.

Voor de meeste van de acht onderzochte bodems hebben deze proeven bruikbare meetgegevens opgeleverd voor vrijwel alle stoffen uit het bouwstoffenpakket: V, Cr, Co, As, Se, Mo, Sn, Sb, Ba, Ni, Cu, Zn, Cd en Pb. Stoffen die wel zijn opgenomen in het "bouwstoffenpakket" van het Besluit Bodemkwaliteit (Bbk) maar waarvoor geen meetgegevens beschikbaar waren zijn Hg, Cl, Br en F. In de proeven is geen sulfaat gemeten, maar wel totaal opgelost zwavel (S). Van S in deze proeven is echter zeer aannemelijk dat dit kwantitatief overeenkomt met opgelost sulfaat[1].

Wellicht ten overvloede kan worden opgemerkt dat pH-statische proeven niet zozeer een "simulatie" zijn van praktijkomstandigheden, maar meer een karakteriseringmethode om uitloogprocessen te achterhalen. Het onafhankelijk voorspellen van sterk pH-afhankelijke uitloogpatronen, simultaan voor een breed pakket van stoffen, vraagt veel van een model en is daarom een goede werkwijze om haar voorspellende waarde te kunnen toetsen.

Niettemin heeft het pH-afhankelijke verloop van concentraties bij andere pH waarden dan pH's van natuurlijke bodems, ook buiten de karakteriseringsdoeleinden om, grote waarde voor risicobeoordeling. Juist in situaties waarbij de bodem wordt beïnvloed door externe factoren, bijvoorbeeld ten gevolge van toepassing van alkalische reststoffen op bodems (pH kan stijgen van pH 5 naar pH 12 of hoger), bekalking (pH 8), of verzuring (pH 4-5), is het belangrijk de veranderingen van de oplosbaarheid en mobiliteit te kennen.

2.1.3 Aanpak en toetsing

De hier gehanteerde geochemische modelbenadering is grotendeels gelijk aan de opzet van Dijkstra et al. (*1*), welke als uitgangspunt heeft gefungeerd voor de ontwikkeling van het reactief transportmodel zoals gebruikt bij de afleiding van kritische emissiewaarden voor bouwstoffen (model 4B in (*3*)). Voor de details over de opzet en benodigde invoergegevens wordt verwezen naar Dijkstra et al. (*2*).

Het model gebruikt in het bouwstoffenproject is een reactief transportmodel, dat wil zeggen dat de chemie gekoppeld is aan het transport van water door een bodemkolom. In dit projectonderdeel wordt alleen de chemische opzet van het model getoetst aan de hand van statische schudexperimenten bij verschillende pH. Dit is een ander systeem dan een (dynamische) situatie van het doorspoelen van een kolom met bodem, maar biedt wel inzicht in de mate waarin het model in staat is de oplosbaarheid en dus (deels) ook de mobiliteit in de bodem te beschrijven.

1 Alleen in enkele gevallen - in sommige bodems en bij pH 12 - is er een bijdrage van organisch S op totaal S te verwachten. Dit is echter niet in belangrijke mate van invloed op de toetsing van het model. Overigens is S als sulfide onder de laboratoriumomstandigheden onwaarschijnlijk.

Voor de toetsing van het model aan schudexperimenten zijn, op basis van verbeterde kennis en inzichten zoals verantwoord in Dijkstra et al. (*2*), op sommige punten andere keuzes gemaakt dan in het bouwstoffenproject. De belangrijkste veranderingen ten opzichte van het model zoals dat gebruikt is voor de bouwstoffen, die tot mogelijke effecten op de berekende emissiewaarden[2] kunnen leiden, zijn:

- Er is aangenomen dat 50% van de opgeloste organische stof in oplossing reactief is ten aanzien van bindingseigenschappen overeenkomstig met die van "generiek" humuszuur (*4*). In het bouwstoffenproject (*3*) werd uitgegaan van een reactiviteitspercentage van 100%, hetgeen evenwel niet op metingen was gebaseerd. Inmiddels hebben metingen (*5*) uitgewezen dat 50% een betere schatting is. Uit de resultaten van dit project blijkt dat deze verbeterde schatting tevens tot een betere voorspelling leidt van de metaaluitloging uit bodems. Deze schatting zou een lagere voorspelde mobiliteit tot gevolg hebben voor metalen, en derhalve mogelijk minder strenge emissiewaarden.
- Voor vanadium is rekening gehouden met specifieke binding van het vanadyl-kation aan organische stof. Deze aanpassing in veronderstelde redoxspeciatie van vanadium leidt tot een sterk verbeterde voorspelling van de vanadiumuitloging uit bodems ten opzichte van eerdere modelberekeningen. Als gevolg hiervan zal de vanadiummobiliteit waarschijnlijk hoger uitvallen dan berekend in het bouwstoffenproject, hetgeen tot een strengere emissiewaarde zou kunnen leiden.
- Voor molybdeen is gerekend met sterkere binding van het molybdaat anion aan ijzer(hydr)oxide op basis van recente metingen en schattingen van bindingsconstanten (*6*). Dit lijkt tot een (iets) betere modelvoorspelling te leiden van de molybdeenuitloging in bodems. De mobiliteit van molybdeen zal hierdoor waarschijnlijk lager uitvallen (mogelijk minder strenge emissiewaarden).

2.1.4 Resultaten

Figuur 1a en 1b tonen de gemeten en voorspelde opgeloste concentraties voor de bodems 1 tot en met 5, waarvoor de dataset met betrekking tot het Bbk- stoffenpakket relatief compleet is. Voor de overige drie gronden is de dataset minder compleet en/of vielen meetgegevens beneden detectielimiet. Figuur 1b toont de metalen Ni, Cu, Zn, Cd en Pb, waarvoor de modelvoorspellingen iets anders zijn geworden ten opzichte van de eerdere modelopzet (*1*) als gevolg van een andere keuze ten aanzien van de reactiviteit van organische stof (zie boven).

De gemeten uitloging c.q. oplosbaarheid vertoont voor de meeste stoffen een zeer sterke afhankelijkheid van de pH, niet zelden twee tot drie orden van grootte over een relatief smal pH bereik. Tevens zijn concentraties opgelost organisch koolstof (DOC) weergegeven. Metalen die hier sterk aan binden vertonen een pH-concentratieverloop dat sterk lijkt op dat van DOC (Cu, Cr, Sn, etc.).

Totaalconcentraties van de stoffen in de bodems (voor zover deze gegevens beschikbaar waren) zijn weergegeven op de Y- as bij pH = 0, omgerekend in de juiste eenheden. Het is interessant om te constateren dat de totaalconcentraties niet zelden

2 Precieze effecten op emissiewaarden zijn niet te geven, omdat dit van veel andere factoren afhankelijk is, zoals bijvoorbeeld welke van de toetsingscriteria bepalend is of wordt (MTT vaste fase of MTT oplossing).

een factor 100 (seleen) tot 1000 (tin) hoger zijn dan de uitloogbare concentraties bij pH 0,5, en vaak vier tot vijf orden van grootte hoger dan de uitgeloogde concentraties bij de natuurlijke pH van de bodem. Hieruit, en uit de sterke pH afhankelijkheid van uitgeloogde concentraties, blijkt dat totaalconcentraties in de meeste gevallen nauwelijks enige relatie hebben met de risico's van stoffen in termen van mobiliteit.

Figuur 1a en 1b laten voor de individuele bodems zien dat voor de meeste stoffen, met uitzondering van antimoon, het gemeten en voorspelde pH-concentratie verloop goed met elkaar overeenkomen. Dit is met name het geval voor de pH-range 4-7, waarin de meeste bodems zich van nature bevinden. Voor V is een modelscenario getoond waarin de omzetting van vanadyl (VO^{2+}) naar vanadaat (VO_4^{3-}) niet plaatsvindt als gevolg van de reducerende capaciteit van organische stof. Dit blijkt tot een sterke verbetering van de modelvoorspelling te leiden zoals te zien is in Figuur 1 (voorbeeld voor bodem 1). Een andere grafische presentatiewijze is die van Figuur 2, waarin voor elke stof de gemeten concentraties tegen de voorspelde concentraties is uitgezet, voor alle bodems samen (inclusief de minder complete bodems 5 tot en met 8, maar exclusief waarden beneden detectielimiet). Hieruit is op te maken wat de generieke prestatie van het model is in verschillende concentratieranges, hetgeen vooral van belang is voor stoffen die (in een bepaalde pH range) weinig pH afhankelijkheid vertonen (bijvoorbeeld sulfaat in de meeste bodems). Omdat de concentraties voor de meeste stoffen wel een functie zijn van pH, is tevens een figuur opgenomen die de verhouding voorspelling/meting weergeeft als functie van pH.

Naast de grafische presentaties van Figuur 1 en 2 is de mate van overeenkomst tussen model en meting tevens uitgedrukt in termen van Root Mean Square Error (RMSE) van de log-genormaliseerde concentraties volgens:

$$\mathrm{RMSE}_{\log} = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\theta - \hat{\theta}\right)^2}$$

De resultaten van de RMSE beoordeling is weergegeven in Figuur 3 voor zowel het gehele pH bereik (pH 0.4-12) als het pH bereik van natuurlijke bodems (pH 4-8), en kan een kwantitatieve maat zijn voor de nauwkeurigheid waarmee opgeloste concentraties kunnen worden voorspeld. In een normale verdeling ligt 2/3 van de waarnemingen binnen 1x RMSElog, en 95% binnen 2x RMSElog.

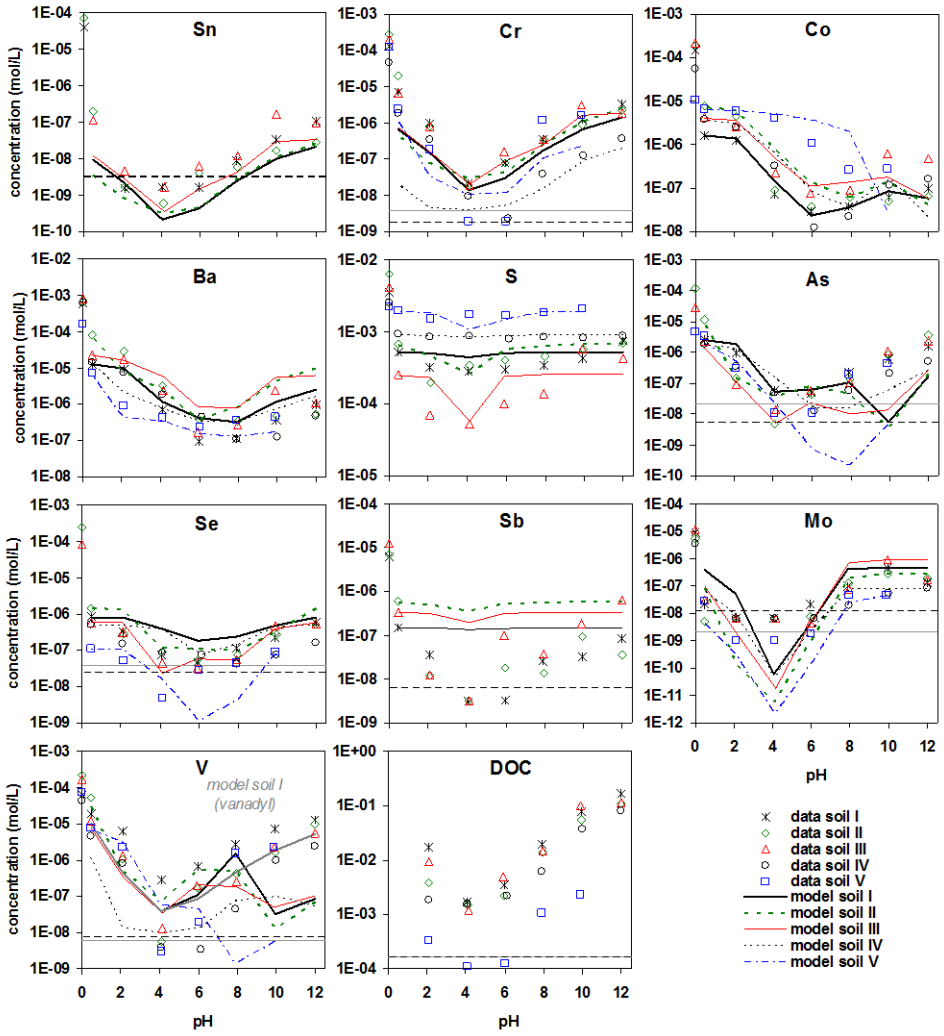
Uit Figuur 3 blijkt dat in het voor natuurlijke bodems relevante pH bereik (pH 4-8) de nauwkeurigheid van de voorspelling voor bijna alle elementen rondom 1 orde van grootte bedraagt. De discrepantie tussen meting en model komt dus vooral door afwijkingen aan de beide uiteinden van het pH bereik (zeer lage en zeer hoge pH). Wanneer de gehele pH range 0.5-12 in beschouwing wordt genomen, blijkt dat voor 6 van de 15 onderzochte elementen de overall nauwkeurigheid van de modelvoorspelling in het algemeen (i.e., 95%) binnen 1 orde van grootte ligt.

2.1.5 Samenvatting resultaten

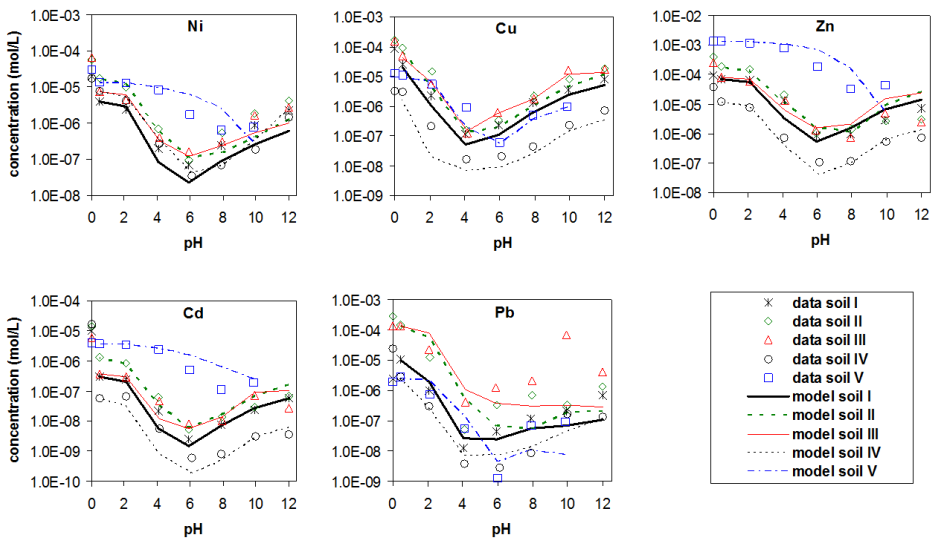
De modelprestatie voor de individuele stoffen, de mogelijke oorzaken van discrepantie tussen model en meting, en de bron van de gebruikte bindingsparameters is

weergegeven in Tabel 1. Voor alle stoffen is bovendien weergegeven of deze parameters rechtstreeks van data zijn afgeleid of indirect (en daardoor een grotere onzekerheid hebben). Vanwege het sterke competitieve effect van hoofdelementen op de binding van veel stoffen uit het Besluit Bodemkwaliteit, is ook gekeken naar de mate waarin een beperkt aantal hoofdelementen (Fe, Al, Ca, P) onafhankelijk kunnen worden voorspeld (elektronische bijlage van (*2*)).

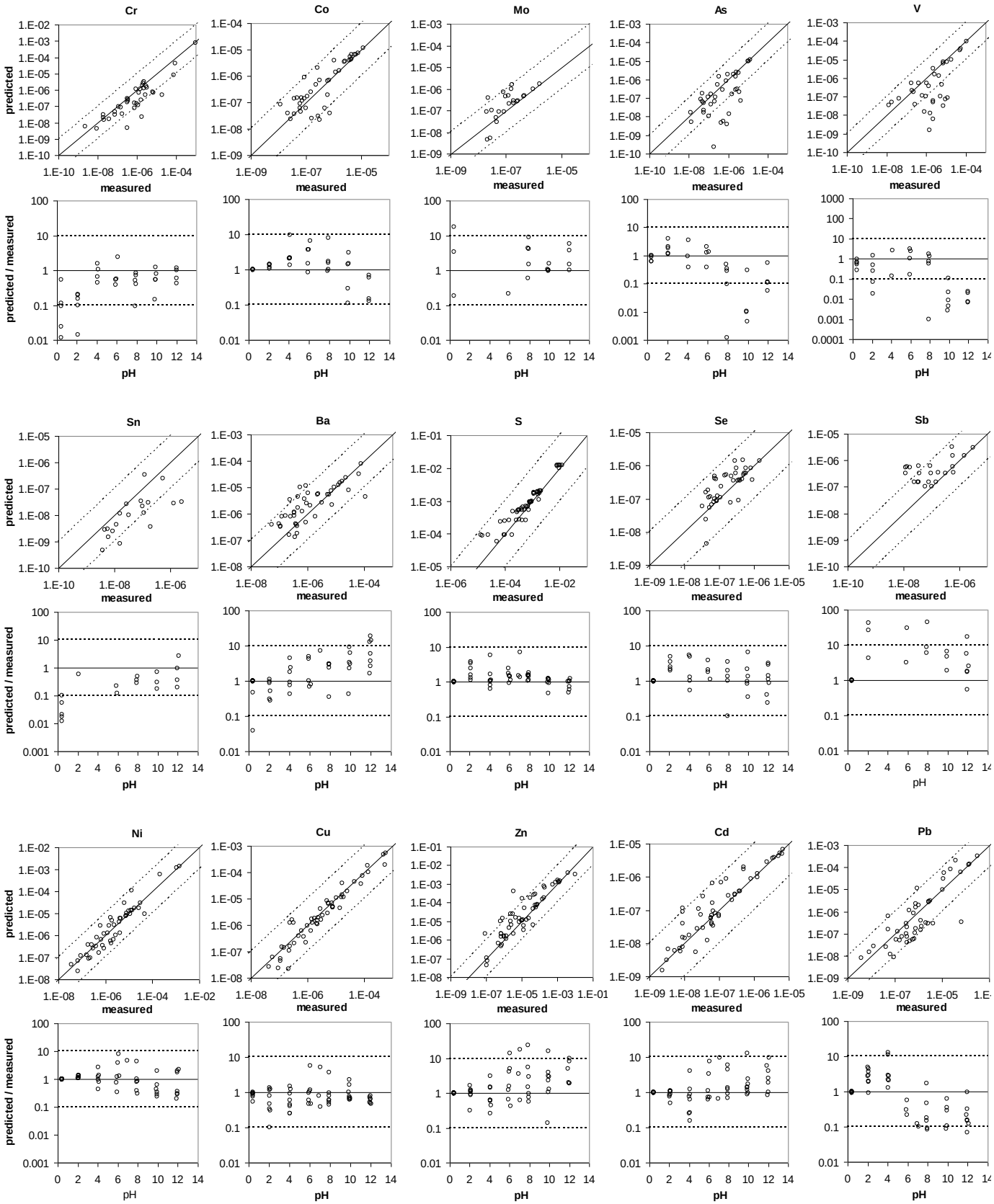
In een aantal gevallen valt niet eenduidig vast te stellen wat de oorzaak is van geconstateerde verschillen tussen meting en model. Deze gevallen zijn aangegeven met "meerdere mogelijke oorzaken".



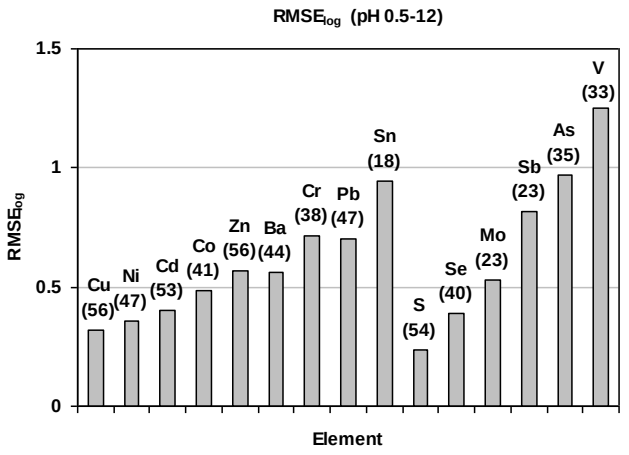
Figuur 1a: Opgeloste concentraties en modelvoorspellingen als functie van pH voor Sn, Cr, Co, Ba, S, As, Se, Sb, Mo, V en concentraties DOC in de bodems I-V. Detectiegrenzen zijn als horizontale onderbroken lijn weergegeven (soil I-IV) en als horizontale grijstint lijn (soil V). Voor zover de gegevens beschikbaar waren zijn totaalconcentraties en beschikbaarheden (geschat bij pH 0.4), omgerekend naar mol/L eenheden, weergegeven bij pH 0 en 0.5. Voor V is een alternatief modelscenario opgenomen gebaseerd op reductie van V(5) naar V(4), voorbeeld voor bodem I. Figuur uit Dijkstra et al. (*2*).

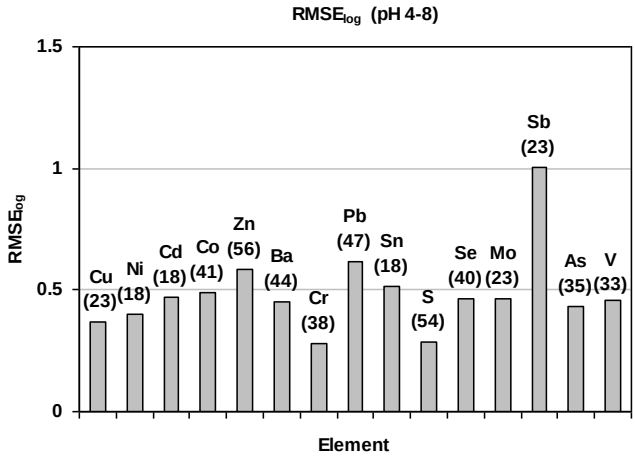


Figuur 1b. Opgeloste concentraties en modelvoorspellingen als functie van pH voor Ni, Cu, Zn, Cd, en Pb. in de bodems I-V. Voor zover de gegevens beschikbaar waren zijn totaalconcentraties en beschikbaarheden (geschat bij pH 0.4), omgerekend naar mol/L eenheden, zijn weergegeven bij pH 0 en 0.5. Voor V is een alternatief modelscenario opgenomen gebaseerd op reductie van V(5) naar V(4), voorbeeld voor bodem I. Figuur uit Dijkstra et al. (*2*)



Figuur 2: Gemeten (x-as) versus voorspelde (y-as) concentraties (bovenste figuren) en ratio gemeten/voorspeld als functie van pH (onderste figuren). Lijnen geven aan waar de ratio voorspeld/gemeten = 1; de onderbroken lijnen aan weerszijden geven 1 orde van grootte overschatting of onderschatting aan. Figuur uit Dijkstra et al. (*2*).





Figuur 3: Berekende root mean square error (RMSElog) tussen gemeten en voorspelde ^{10}log concentraties in de range pH 0.4-12 (boven) en pH 4-8 (onder). Figuur uit Dijkstra et al. (*2*).

Tabel 1: Samenvatting modelprestatie, literatuurbron van de gebruikte bindingsparameters en indicatie of deze zijn afgeleid direct van sorptieproeven ("Data") of geschat met zogenaamde Linear Free Energy Relationships (“LFER”) die daardoor een grotere onzekerheid met zich meebrengen

Te voorspellen ion:	Overeenkomst meting en model:	Mogelijke oorzaak verschillen tussen meting en model:	Gebruikte “generieke" Fe/Al-(hydr)oxide bindingsparameters gebaseerd op:	Gebruikte “generieke” organische stof bindingsparameters gebaseerd op:
Cu^{2+}	Adequaat		Data / LFER (*7*) [a]	Data (*4*)
Ni^{2+}	Adequaat		Data / LFER (*7*) [a]	Data / LFER (*4*)[b]
Cd^{2+}	Adequaat		Data (*7*)	Data (*4*)
Co^{2+}	Onderschatting bij pH 12	Mogelijke precipitatie reacties	Data (*7*)	Data / LFER (*4*)[b]
Zn^{2+}	Toenemende overschatting bij hogere pH	Meerdere mogelijke oorzaken	Data (*7*)	Data (*4*)
Ba^{2+}	Toenemende overschatting bij hogere pH	Meerdere mogelijke oorzaken	Data / LFER (*7*) [a]	LFER (*4*)
Cr^{3+}	Onderschatting bij pH 0.5-2	Sorptie aan OM	Data (*7*)	LFER (*4*)
Pb^{2+}	Onderschatting pH ≥ 6	Meerdere mogelijke oorzaken	Data / LFER (*7*) [a,c]	Data (*4*)
Sn^{2+},Sn^{4+}	Onderschatting bij pH 0.5	Sorptie aan OM	LFER (*7*) (Sn^{+2})	LFER (*4*)
SO_4^{2-}	Lage concentraties overschatting	Sorptie aan Fe/Al	Data (*7*)	n.v.t.[d]
SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}	Adequaat		Data (*7*)	n.v.t.[d]
MoO_4^{2-}	pH 12 overschatting; inadequate schatting beschikbaarheid bij pH 0.5	Mogelijke precipitatie reacties	Data (*6*)	n.v.t.[d]
SbO_3^{-}	Overschatting pH 2-10	Meerdere mogelijke oorzaken	LFER (*7*)	n.v.t.[d]
AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}	Onderschatting > pH 6	Sorptie aan Fe/Al (competitie)	Data (*7*)	n.v.t.[d]
VO^{2+}, VO_4^{3-}	Onderschatting > pH 6	Meerdere mogelijke oorzaken; (dominantie V^{IV})	Data (*7*) (VO_4^{-3})	LFER (*4*) (VO^{+2})

Hoofdelementen in achtergrondoplossing (Figuur S5 in Dijkstra et al (*2*)):				
Fe^{2+}	Over-of onderschatting afhankelijk van gekozen Fe (hydr)oxide	Oplosbaarheid; sorptie aan OM	Data (*8*)	LFER (*4*)
Fe^{3+}		n.v.t.[d]	n.v.t.[d]	Data / LFER (*4*) [b,e]
Al^{3+}	Over-of onderschatting afhankelijk van gekozen Al (hydr)oxide	Oplosbaarheid; sorptie aan OM	n.v.t.[d]	Data / LFER (*4*) [b]
Ca^{2+}	Adequaat		Data (*7*)	Data (*4*)
PO_4^{3-}	Onderschatting bij lage P beschikbaarheden	Sorptie aan Fe/Al	Data (*7*)	n.v.t.[d]

a. Parameters voor de high-affinity sites afgeleid van data; LFER gebruikt om parameters te schatten voor de low-affinity (type 2) sites (*7*).

b. Waarden voor nonideality en/of affinity constantes gedeeltelijk afgeleid van data en gedeeltelijk vastgezet voor optimaliseren van kleine datasets; of afgeleid met LFER gebaseerd op 1ste hydrolyse constante (*4*).

c. Evenals Meima and Comans (*9*) is een hogere log K waarde van 1.7 gebruikt om consistent te zijn met de ongeveer 3 log-eenheid verschil tussen sorptieconstantes voor de hoge en lage affiniteit sites; de surface complexatie constante voor de lage affiniteit site is waarschijnlijk een onderschatting (*7*).

d. n.v.t. = niet van toepassing en/of niet beschikbaar.

e. Onzeker voor de fenolische groepen van humuszuur (D. Kinniburgh, persoonlijke communicatie)

2.1.6 Conclusies en aanbevelingen toetsing breed stoffenpakket

- In het voor natuurlijke bodems relevante pH bereik (pH 4-8) is de nauwkeurigheid van de voorspelling voor alle stoffen, met uitzondering van antimoon, maximaal ongeveer 1 orde van grootte.
- De discrepantie tussen meting en model komt vooral door afwijkingen aan de beide uiteinden van het pH bereik (zeer lage en zeer hoge pH).
- Antimoon blijkt over het gehele pH bereik systematisch sterker aan de bodem te binden dan het model voorspelt. Juist in het relevante pH bereik (pH 4-8) is de overschatting van de opgeloste concentratie het grootst, en bedraagt één à twee orden van grootte. Omdat het gedrag van antimoon in het milieu slecht bekend is, wordt nader onderzoek aanbevolen naar de speciatie van antimoon in het algemeen, en specifiek in de bodem.
- Verdere uitbreiding van datasets is aanbevolen om de intrinsieke onzekerheid te verkleinen van generieke bindingsparameters; in het bijzonder voor die parameters die uitsluitend zijn geschat met LFER ((Fe/Al-hydr)oxiden: Sn and Sb; organische stof: Ba, Cr, Sn, en V).
- Stoffen die wel zijn opgenomen in het "bouwstoffenpakket" van het Bbk maar waarvoor weinig of geen meetgegevens beschikbaar waren voor toetsing van het model zijn Hg, Cl, Br en F.
    - Voor Hg wijzen de beschikbare bindingsparameters op een sterke binding aan organische stof, zoals dat ook voor metalen zoals koper en chroom het geval is. Deze metalen worden doorgaans goed door het model beschreven, daarom mag worden verwacht dat dit voor kwik ook het geval is. Niettemin wordt nader onderzoek aanbevolen om het model ook voor kwik te kunnen toetsen.
    - Chloride en bromide zijn beide zeer mobiel, zoals ook blijkt uit de (weinige) gegevens in de beschikbare dataset en uit de vele gegevens in de literatuur. De oplosbaarheid van deze stoffen zal door het model daarom goed worden beschreven.
    - Voor F zijn geen metingen in de dataset beschikbaar. Er wordt nader onderzoek aanbevolen om het model ook voor F te kunnen toetsen.
- Hoofdelementen, met name fosfaat en fulvozuren, hebben een belangrijke competitieve invloed op de binding van anionen zoals arseen. Het is van belang deze effecten beter in kaart te brengen; de modelvoorspellingen voor fosfaat laten nog te wensen over.
- Opgeloste concentraties van DOC kunnen nog niet onafhankelijk van meetgegevens worden beschreven. Het is daarom belangrijk om het pH-afhankelijke uitlooggedrag van DOC, en de reactieve fracties daarvan, beter in kaart te brengen en modellen te ontwikkelen waarmee deze processen kunnen worden beschreven.

2.1.7 Referenties

(1) Dijkstra, J. J.; Meeussen, J. C. L.; Comans, R. N. J. *Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modeling study*. Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 4390-4395.

(2) Dijkstra, J. J.; Meeussen, J. C. L.; Comans, R. N. J. *Evaluation of a generic multi-surface sorption model for inorganic soil contaminants*. Environ. Sci. Technol. 2009, 43, 6196-6201.

(3) Verschoor, A. J.; Lijzen, J. P. A.; van den Broek, H. H.; Cleven, R. F. M. J.; Comans, R. N. J.; Dijkstra, J. J.; Vermij, P. *Kritische emissiewaarden voor bouwstoffen; Milieuhygiënische onderbouwing en consequenties voor bouwmaterialen*; RIVM rapport 711701043 /2006; 2007.

(4) Milne, C. J.; Kinniburgh, D. G.; Van Riemsdijk, W. H.; Tipping, E. *Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances.* Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 958-971.

(5) Fest, E. P. M. J.; Temminghoff, E. J.; Comans, R. N. J.; Van Riemsdijk, W. H. *Partitioning of organic matter and heavy metals in a sandy soil: Effects of extracting solution, solid to liquid ratio and pH*. Geoderma 2008, 146, 66-74.

(6) Gustafsson, J. P. *Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite*. Chem. Geol. 2003, 200, 105-115.

(7) Dzombak, D. A.; Morel, F. M. M. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide,* John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1990.

(8) Appelo, C. A. J.; Van der Weiden, M. J. J.; Tournassat, C.; Charlet, L. *Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic.* Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 3096-3103.

(9) Meima, J. A.; Comans, R. N. J. *Application of surface complexation/precipitation modelling to contaminant leaching from weathered municipal solid waste incinerator bottom ash.* Environ. Sci. Technol. 1998, 32, 688-693.

2.2 Vergelijking geochemisch model met eenvoudige partitiemodellen

Deze paragraaf is gepubliceerd als Groenenberg et al., 2012 (*10*).

2.2.1 Inleiding

In de berekening van het transport van contaminanten in de bodem neemt de berekening van de verdeling van een stof over de vaste fase en de vloeistoffase een centrale rol in. In het bouwstoffenproject (*1*) is voor de berekening van deze vast-vloeistof partitie zowel gebruik gemaakt van eenvoudige partitiemodellen die uitgaan van een vaste verdelings-coëfficiënt (Kd, model 4A in (*1*)) van het element alsook van een "mechanistisch" geochemisch model dat uitgaat van de relevante chemische processen (model 4B in (*1*)). Daarnaast worden in andere modellen zoals de risicotoolbox[3] (*2*) en het model dat gebruikt wordt in de emissieregistratie[4] voor de berekening van uitspoeling van metalen uit bodems naar het oppervlaktewater op nationale schaal (*3*), gebruik gemaakt van zogenaamde partitierelaties. Dergelijke modellen relateren de verdeling van stoffen over de vaste- en vloeistoffase van de bodem met behulp van regressievergelijkingen aan bodemeigenschappen.

De hier genoemde modellen verschillen van elkaar in bruikbaarheid met betrekking tot bepaalde toepassingen. Mechanistische geochemische modellen zijn indien alle relevante processen beschreven zijn in principe breed toepasbaar omdat ze gebaseerd zijn op algemeen geldige chemische principes. Empirische modellen daarentegen zijn in principe alleen toepasbaar binnen de omstandigheden waarvoor ze zijn afgeleid. Mechanistische modellen worden echter nog maar weinig toegepast vanwege de complexiteit van deze modellen en vanwege de benodigde lange rekentijd welke een bezwaar kunnen zijn bij breed toegankelijke instrumenten zoals de risicotoolbox en in toepassingen met veel berekeningen zoals bij regionale toepassingen. In dit hoofdstuk toetsen we Kd en partitie modellen op onafhankelijke meetdata en worden modelprestaties vergeleken met die van het mechanistisch geochemisch model uit Paragraaf 2.1 en worden de modellen geëvalueerd met betrekking tot hun mogelijke toepassingen.

2.2.2 Kd modellen

Vaste verdelingscoëfficiënten (Kd) zijn eenvoudig toepasbaar. De concentratie van een element in oplossing is gerelateerd aan de concentratie in de bodem volgens:

$$C = Q/Kd \qquad [1]$$

3 www.risicotoolbox.nl

4 www.emissieregistratie.nl

Met C de concentratie van een element in de opgeloste fase (mol.L-1) en Q de concentratie van het element in de vaste fase (mol.kg-1) en Kd de partitie-coëfficiënt (L.kg-1). Kd-waarden zijn echter locatiespecifiek en vertonen een grote spreiding. In het bouwstoffenproject zijn daarom de 10 en 90 percentielen gebruikt van Kd waarden bepaald uit twee studies ((*4, 5*) waarin de partitie beschreven is voor 7 elementen in 46 Nederlandse bodems en 15 elementen uit 11 Amerikaanse bodems Voor een aantal "exoten" waarvoor geen data beschikbaar waren (Sb, Ba, Se en Sn) zijn de Kd waarden afgeleid uit berekeningen met het mechanistische model.

2.2.3 Partitiemodellen

De meeste gepubliceerde partitiemodellen zijn gebaseerd op de Freundlich – van Bemmelen vergelijking:

$$Q = K_F \cdot C^n \qquad [2]$$

Als zodanig is deze vergelijking slechts geldig voor een bodem onder bepaalde omstandigheden (pH, DOC etc.) Om deze modellen algemener toepasbaar te maken worden bodemeigenschappen zoals pH en organische stofgehalte in de vergelijking opgenomen. Als functie van bodemeigenschappen kan de log-vergelijking in de volgende vormen geschreven worden (*6*):

$$\log C = \alpha_0 + \alpha_1 \log(Q) + \sum \alpha_i \log(\mathrm{X}_i) \qquad [3]$$

$$\log Q = \beta_0 + \beta_1 \log(C) + \sum \beta_i \log(\mathrm{X}_i) \qquad [4]$$

Waarin Xi bodemeigenschappen representeren en αi en βi de bijbehorende coëfficiënten die gevonden worden door multiple regressie van vergelijking [3] of [4] op meetdata. Hoewel de vergelijkingen mathematisch aan elkaar gelijk zijn levert regressie van beide vergelijkingen verschillende coëfficiënten. Multiple regressie met vergelijking [3], welke voortaan een C-Q relatie genoemd zal worden, geeft de coëfficiënten met een minimale fout in de voorspelde waarde van C. Vergelijking [4], ofwel de Q-C relatie resulteert in coëfficiënten met een minimale waarde in Q. In principe kunnen beide vergelijkingen dus maar in een bepaalde richting toegepast worden. Om aan dit bezwaar tegemoet te komen is de K_F –relatie ontwikkeld (6, 7) waarbij de Freundlich constante K_F geoptimaliseerd wordt als functie van bodemeigenschappen volgens:

$$\log K_f = \gamma_0 + \sum \gamma_i \log(\mathrm{X}_i) = \log Q - n \log C \qquad [5]$$

Optimalisatie vindt plaats via multiple regressie op de data waarbij naast de coëfficiënten g tegelijkertijd ook de exponent n geoptimaliseerd wordt. Dit kan iteratief middels een numerieke optimalisatie routine (*6*) of analytisch (Groenenberg et al., 2012).

In deze studie is gebruik gemaakt van C-Q en K_f relaties. Eerstgenoemde relatie geeft de beste voorspelling van de concentratie in de opgeloste fase op basis van de

concentratie in de vaste fase. Dit is in het algemeen de meest gebruikte toepassing van dergelijke functies. De K_f relatie is zowel toepasbaar voor de voorspelling van C uit Q als voor de voorspelling van Q uit C en daarom het meest geschikt voor toepassing in dynamische rekenmodellen.

Voor de optimalisatie van de modellen is gebruik gemaakt van twee Nederlandse datasets namelijk die van de Groot et al. (*5*) en Römkens et al. (*7*). Voor een beschrijving van de datasets wordt verwezen naar de genoemde studies en (*6*). De dataset bevat gegevens met betrekking tot de vaste fase: totaalgehalte metalen (Aqua regia), potentieel beschikbare metalen (0.43 M HNO_3), organische stofgehalte, lutumgehalte en oxalaat extraheerbaar Al en Fe. Daarnaast bevat de dataset gegevens van concentraties in de vloeistoffase (alleen (5) van uitgeslingerd bodemvocht (alleen (*5*)) $CaCl_2$ en $Ca(NO_3)_2$ extracten (gemeten met ICP-AES). De dataset is aangevuld met d.m.v. ICP-MS gemeten metaalconcentraties van Cd, Cu, Ni, Pb en Zn in 0.01 M $CaCl_2$ extracten welke voor alle 118 monsters om data bij lagere concentraties mee te kunnen nemen. Recentelijk is deze dataset binnen het UMG project aangevuld met 0.43 M HNO_3 extracten en 0.01 M $CaCl_2$ extracten (70 van de 118 monsters) waarin de concentraties Sb, As, B, Ba, Be, Cr, Co, Mo, Se, Sn en V gemeten zijn.

De geoptimaliseerde C-Q en K_f relaties zijn samengevat in Tabel 2 Naast de geoptimaliseerde coëfficiënten voor de relaties wordt hier ook de R^2 en RMSE (zie Paragraaf 2.1) gegeven. De eerste geeft de fractie van de verklaarde variantie. De RMSE geeft de fout van het model in de voorspelling van de concentratie in oplossing. Voor alle elementen was het mogelijk een C-Q relatie af te leiden. Voor de K_f relatie bleek dit voor een aantal elementen niet mogelijk. Dit zijn de elementen (Mo, Sb, Se) waarbij in de C-Q relaties een lage waarde voor de coëfficiënt van het beschikbare metaalgehalte in de vaste fase gevonden werd. Dit betekent dat de concentratie in oplossing dus maar in beperkte mate van de concentratie in de vaste fase afhangt.

Tabel 2: geoptimaliseerde coëfficiënten voor C-Q en Kf partitierelaties met bijbehorende R^2 en RMSE

	C-Q									Kf								
	int	Me	pH	DOC	SOM	AlFe	Clay	R^2	RMSE	n	int	pH	DOC	SOM	AlFe	Clay	R^2	RMSE
As	-4.99	0.57	-	0.88	-	-0.49	-0.19	0.73	0.34	2.1	11.6	-	-1.84	-	0.81	0.45	0.50	0.34
B	-3.88	0.39	-	0.30	-	-0.17	-	0.81	0.15	1.9	5.88	-	-0.59	-	0.65	-	0.32	0.16
Ba	-2.16	0.71	-0.15	-	-	-	-0.30	0.67	0.35	0.74	-0.89	0.17	-	-	-	0.64	0.77	0.38
Be	3.74	1.23	-1.13	0.55	-1.10	-	-	0.86	0.19	0.64	-4.37	0.89	-0.31	0.86	-	-	0.97	0.23
Cd	1.60	1.11	-0.41	0.29	-0.62	-0.39	-	0.82	0.34	0.78	-3.17	0.35	-0.20	0.51	0.36	-	0.82	0.34
Co	1.49	0.93	-0.79	-	-0.20	-	-	0.90	0.25	0.85	-2.83	0.75		0.35	-	-	0.95	0.26
Cr	-5.69	0.23	-0.17	0.23	-	-0.21	0.15	0.53	0.22	0.75	-1.77	0.28	-0.20	-	0.82	-0.10	0.73	0.40
Cu	-3.7	0.62	-0.013	0.76	-0.29	-0.63	-0.14	0.57	0.41	0.78	-0.07	0.08	-0.46	0.38	0.57	0.11	0.59	0.50
Li	-2.00	0.76	-0.09	-	-	-	-0.27	0.77	0.19	0.53	-3.00	0.21	-	-	-	0.55	0.86	0.39
Mo	-12.4	0.07	0.67	-	1.23	-	-0.77	0.58	0.40	*								
Ni	-1.95	0.80	-0.25	0.63	-0.77	-	-0.17	0.62	0.40	0.56	-2.51	0.23	-0.33	0.87	-	0.31	0.83	0.58
Pb	-2.08	0.79	-0.29	0.88	-0.40	-0.83	-	0.63	0.67	1.0	1.06	0.31	-0.72	0.44	0.83	-	0.60	0.67
Sb	-6.43	0.20	-	0.33	-	-0.29	-	0.62	0.18	*								
Se	-8.56	0.11	0.07	0.57	-	-	-	0.69	0.20	*								
V	-2.67	0.98	-	1.24	-	-1.06	-0.64	0.71	0.43	0.46	-2.25	-	-0.52	-	1.05	0.35	0.76	0.62
Zn	0.93	0.99	-0.46	0.12	-0.43	-0.14	-0.22	0.83	0.39	0.86	-1.70	0.44	-0.08	0.44	0.20	0.14	0.84	0.41

* voor deze elementen konden geen K_f relaties met betekenis afgeleid worden.

2.2.4 Toetsing Kd modellen

Omdat de Kd modellen van een constante partitie coëfficiënt uitgaan kunnen ze niet de verandering van de concentratie met een veranderende pH voorspellen zoals in de pH statische experimenten die gebruikt zijn voor de toetsing van het mechanistische model en de partitiemodellen. De validatie van de Kd modellen is daarom beperkt tot een vergelijking van de 10 en 90 percentielen van de gebruikte Kd's met de 10 en 90 percentielen van de Kd's welke berekend zijn voor batch extracten met $CaCl_2$ voor een groot aantal Nederlandse bodems. De gebruikte datasets zijn beschreven in (*6, 7*) Nieuw zijn de 0.01 M $CaCl_2$ extracties voor 70 van de 118 gronden voor Sb, As, Ba, Cr, Co, Mo, Se en V die aan de reeds bestaande dataset voor Cd, Cu, Ni, Pb en Zn zijn toegevoegd. Onderstaande tabel geeft de vergelijking tussen de in de bouwstoffenstudie gebruikte Kd-waardes met die berekend uit de database met bodemextracten. Er zijn zowel Kd's berekend op basis van met Aqua regia geëxtraheerde gehalten (bijna totaal) als metaalgehalten op basis van de 0.43 M HNO_3 extractie welke een maat is voor het beschikbare metaalgehalte zoals dat ook in de mechanistische modellen en partitierelaties gebruikt is.

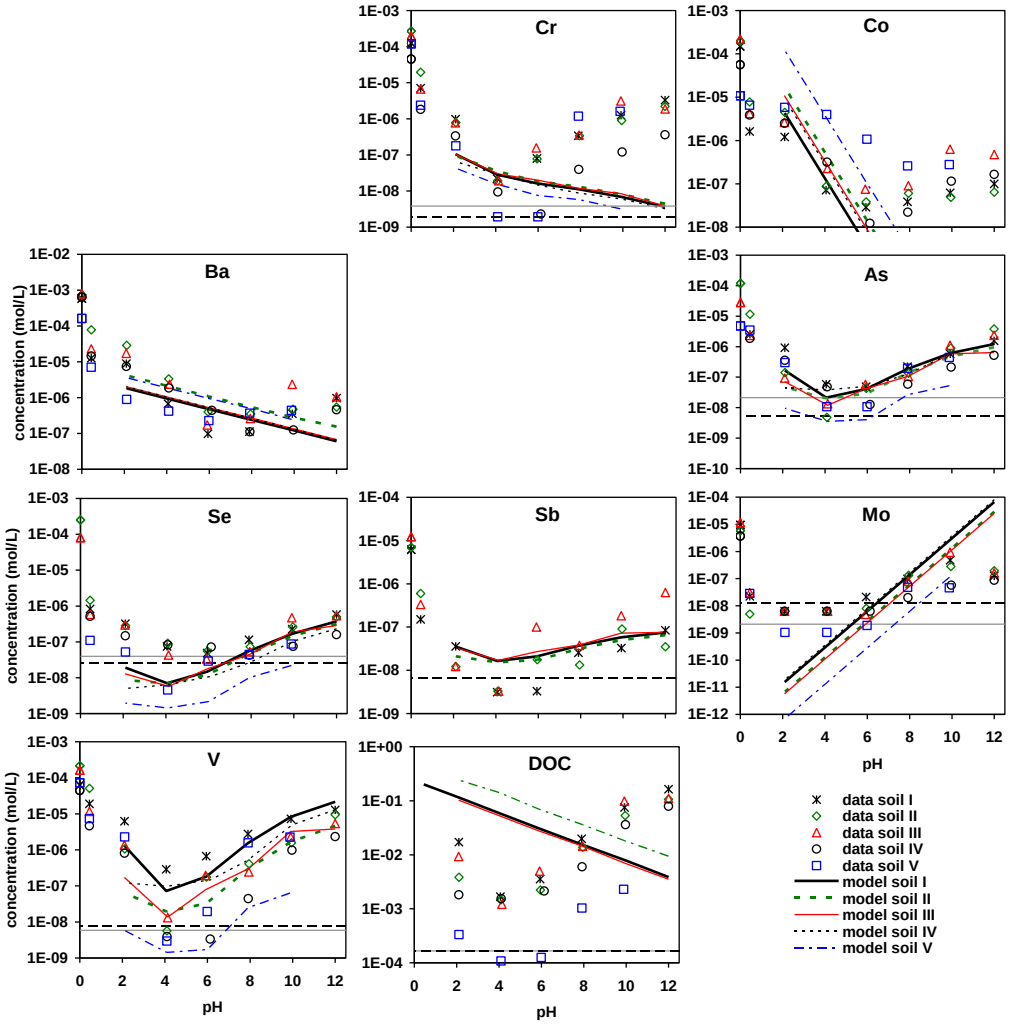
In het algemeen komen de Kd's uit het bouwstoffen rapport qua grootte orde goed overeen met de Kd's zoals die zijn berekend op basis van de $CaCl_2$ extracten. Voor een aantal stoffen werden wel duidelijke afwijkingen gevonden met name voor de p90. Voor Ba is de p90 uit de bouwstoffenstudie duidelijk hoger dan die van de $CaCl_2$ extracten. Voor Co, Mo en V worden de p90 waarden voor de Kd juist flink onderschat. De p10 voor Mo wordt evenals de p90 onderschat ten opzichte van de Kd's welke berekend zijn op basis van de CaCl2 extracten.

Tabel 3: Vergelijking met de Kd waarden uit het bouwstoffenrapport met de Kd waarden op basis van de geëxtraheerde gehalten in de vaste fase met Aqua regia en 0.43 M HNO_3

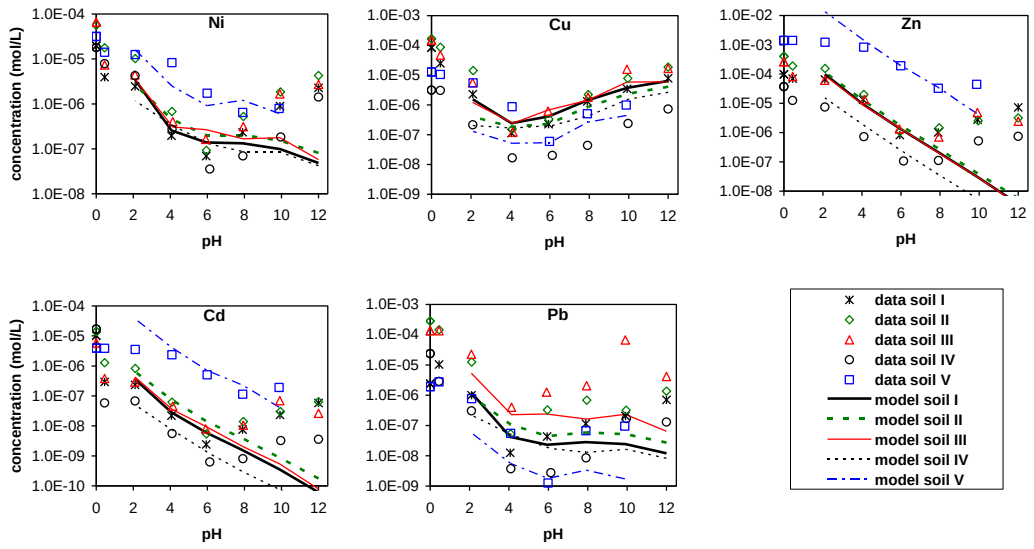
element	Kd Bouwstoffen		Kd AR		Kd HNO_3	
	p10	p90	p10	p90	p10	p90
Sb	10	550				
As	280	17000	676	33376	100	2515
Ba	530	14000	84	1160	24	613
Cd	15	1700	38	4184	32	2240
Cr	1200	50000	4103	79441	176	6373
Co	30	1100	167	44718	20	15754
Cu	30	830	150	6990	102	2166
Pb	400	47000	193	261458	254	121510
Mo	140	1400	170	12520	6	268
Ni	46	1500	122	14284	20	1424
Se	200	2000	276	1304	37	300
Sn	130	100000				
V	70	2200	1253	365501	300	29715
Zn	11	550	32	6779	14	2797

2.2.5 Toetsing partitiemodellen op pH-stat experimenten

Voor de validatie van de partitiemodellen op de pH-stat experimenten (pH 2-12) (*8*) welke ook gebruikt zijn voor de toetsing van de mechanistische modellen (zie Paragraaf 2.1) is uitgegaan van de modellen welke de concentratie in oplossing direct schatten uit de beschikbare metaalconcentraties en bodemeigenschappen, de zogenaamde C-Q relaties. De concentraties in oplossing zijn voorspeld op basis van de gemeten concentraties in de vaste fase (0.43 M HNO3 extractie), de gemeten pH en DOC concentratie in oplossing, het organisch koolstof gehalte, het lutumgehalte en het oxalaat extraheerbare Al en Fe.

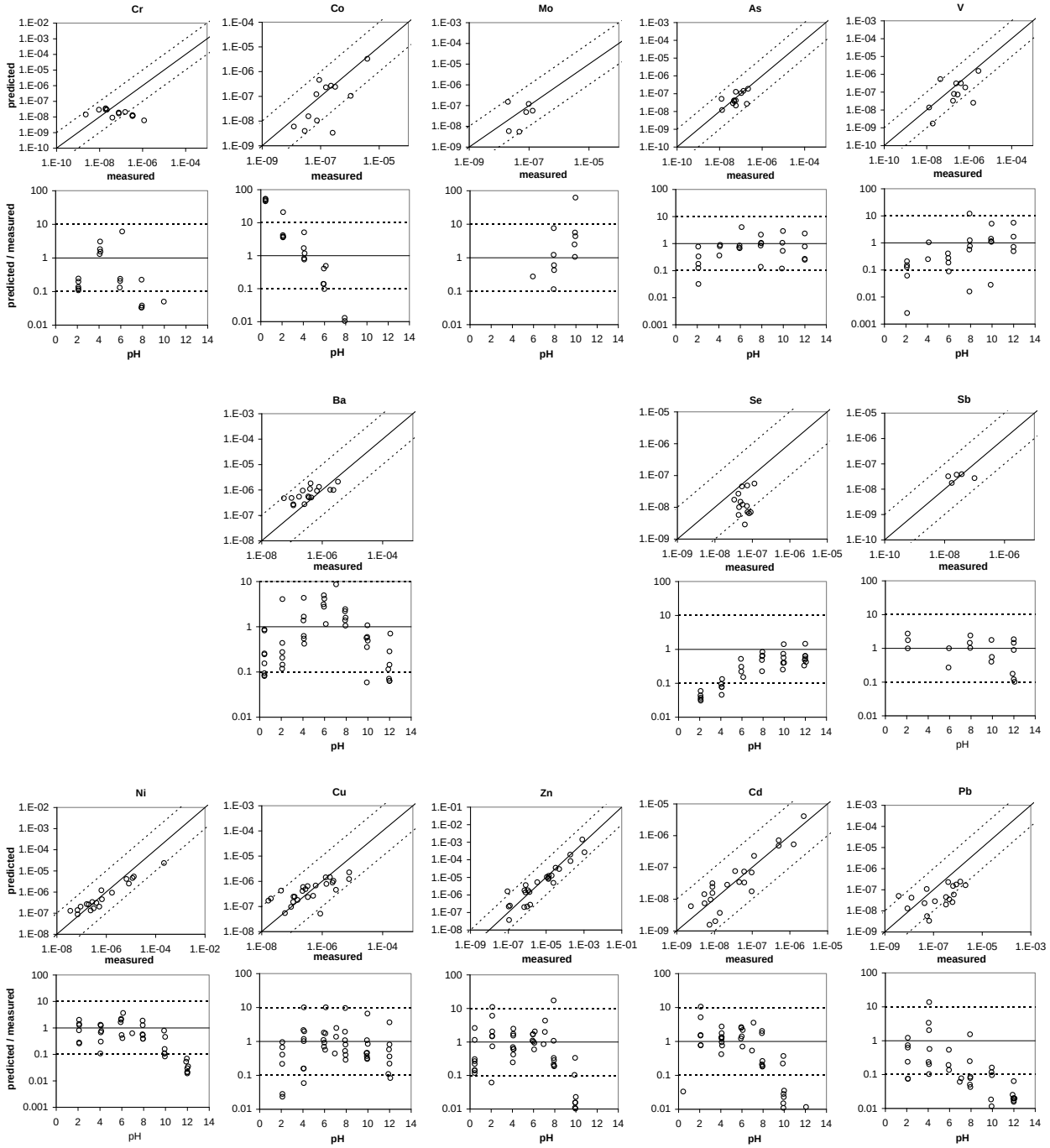


Figuur 4a: Opgeloste concentraties en modelvoorspellingen als functie van pH voor Cr, Co, Ba, As, Se, Sb, Mo, en V en concentraties DOC in de bodems I-V. Detectiegrenzen zijn als horizontale onderbroken lijn weergegeven (soil I-IV) en als horizontale grijstint lijn (soil V). Voor zover de gegevens beschikbaar waren zijn totaalconcentraties en beschikbaarheden (geschat bij pH 0.4), omgerekend naar mol/L eenheden, weergegeven bij pH 0 en 0.5.

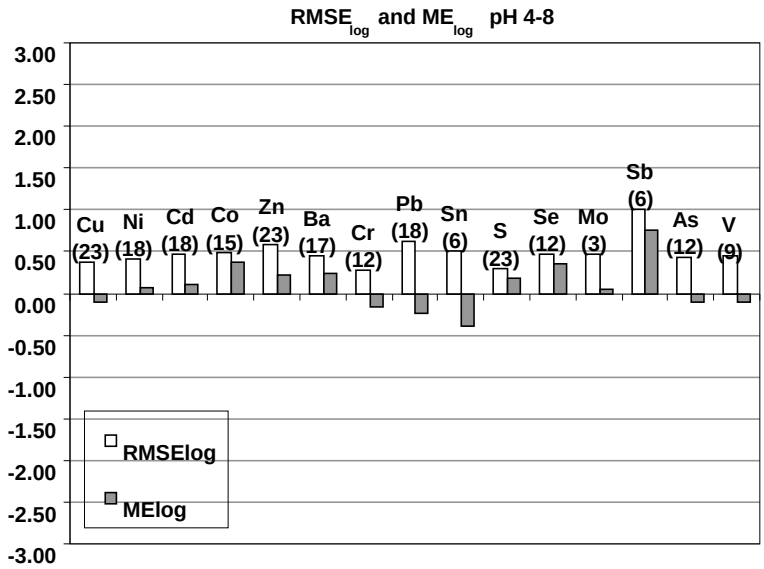


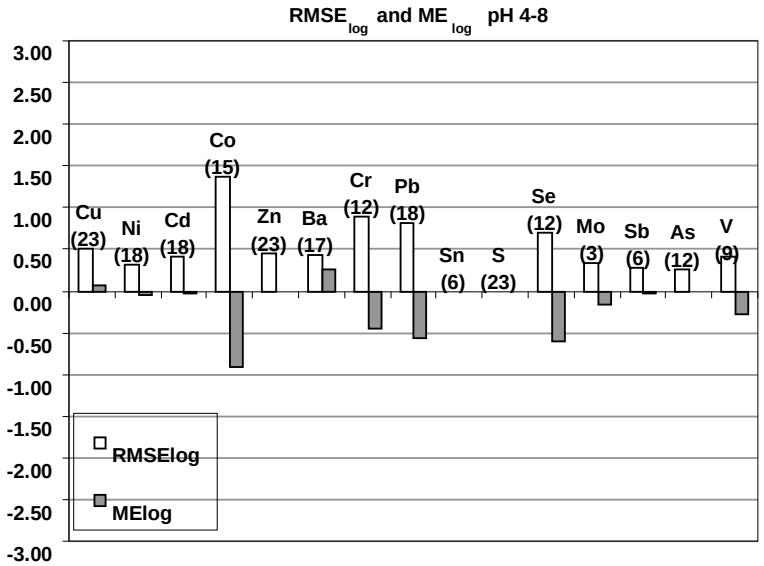
Figuur 4b: Opgeloste concentraties en modelvoorspellingen als functie van pH voor Ni, Cu, Zn, Cd, en Pb. in de bodems I-V. Voor zover de gegevens beschikbaar waren zijn totaalconcentraties en beschikbaarheden (geschat bij pH 0.4), omgerekend naar mol/L eenheden, zijn weergegeven bij pH 0 en 0.5

De Figuren 4a en b en Figuur 5 laten de voorspelling zien voor het gehele pH traject in de pH-stat experimenten, weergegeven in hetzelfde type figuren als in de figuren in Paragraaf 2.1 maar exclusief Sn en S waarvoor geen partitiefunctie is afgeleid.
De mate voor de afwijking tussen modelvoorspelling en metingen is berekend voor de metingen in het pH traject 4-8. Figuur 6 toont de root mean square error (RMSE, zie Paragraaf 2.1) voor het voor de praktijk belangrijkste traject pH 4-8 voor zowel de mechanistische als de partitiebenadering. RMSE is een maat voor de absolute grootte van de afwijking, en de mean error (ME) geeft aan of het model gemiddeld de voorspellingen overschat (ME is positief) of onderschat (ME is negatief). In Tabel 4 zijn de resultaten van de validatie op de pH-stat experimenten samengevat.



Figuur 5: Gemeten (x-as) versus voorspelde (y-as) concentraties voor pH 4-8 (bovenste figuren) en ratio gemeten/ voorspeld als functie van de pH voor het gehele pH traject (pH 2-12). De doorgetrokken lijnen geven aan waar de ratio voorspeld/gemeten = 1; de onderbroken lijnen aan weerzijden geven 1 orde van grootte overschatting of onderschatting aan.





Figuur 6: Vergelijking modelprestatie tussen het mechanistisch geochemisch model en de partitierelaties. RMSE en ME voor het "mechanistisch" model (boven) en het "partitie" model (onder). De $RMSE_{log}$ en ME_{log} staan op de Y-as. Data beneden de detectielimiet zijn buiten beschouwing gelaten.

Tabel 4: Samenvatting van de toetsing van partitiemodellen op de pH-stat experimenten

element	Overeenkomst meting en partitie model:	beschrijving verschillen tussen meting en model en mogelijke oorzaken	vergelijking prestatie partitiemodel met mechanistisch model in pH traject 4-8
Cu	Adequaat in het pH traject 2-12		vergelijkbaar
Ni	Adequaat in het pH traject 2-8		vergelijkbaar
Cd	Adequaat in het pH traject 2-8	vanaf pH 8 neemt de afwijking toe (onderschatting) waarschijnlijk door een sterk toenemende binding van Cd met DOC	vergelijkbaar
Co	Voorspellingen lijken redelijk (Fig 5 boven) maar trend met pH is alleen adequaat in zure traject	Er is een duidelijke trend van de fout met de pH met een overschatting beneden pH 4 en een duidelijke onderschatting vanaf pH 6	slechter
Zn	Adequaat in pH traject 2-8	onderschatting van de concentratie vanaf pH 8, waarschijnlijk door toenemende binding van Zn met DOC	vergelijkbaar
Ba	Voorspellingen lijken redelijk (Fig 5 boven) maar trend met pH klopt niet	In het zure traject (tot pH 6) is er een toename in de ratio voorspeld/gemeten, daarboven neemt deze juist af.	fout is vergelijkbaar
Cr	Alleen overeenkomst in het zure traject	door hydrolyse vanaf pH 4 neemt de binding met organische stof sterk af	slechter
Pb	Adequaat in het pH traject 2-6	duidelijke onderschatting boven pH 6	iets minder als gevolg van onderschatting bij pH 8
Sn	geen partitie relatie beschikbaar		
S	geen partitie relatie beschikbaar		

element	Overeenkomst meting en partitie model:	beschrijving verschillen tussen meting en model en mogelijke oorzaken	vergelijking prestatie partitiemodel met mechanistisch model in pH traject 4-8
Se	redelijk boven pH 6, daaronder onderschatting	toenemende ratio voorspelling/meting met pH,	minder
Mo	Adequaat in pH range 6-10	sterk toenemende ratio voorspelling met pH	vergelijkbaar (slechts 3 meetpunten)
Sb	redelijke voorspelling pH traject 2-10	het verschil in niveau tussen de verschillende bodems wordt niet goed voorspeld, de coëfficiënt voor reactief metaal in partitiemodel is laag. De trend met pH wordt goed voorspeld maar zit niet in het partitiemodel, Sb volgt DOC	beter
As	Adequate voorspelling in pH traject 2-12	trend met pH is goed maar zit niet in partitiemodel. As volgt DOC	beter
V	Adequate voorspelling in het pH traject 2-12	trend met pH is goed maar zit niet in partitiemodel. V volgt DOC	vergelijkbaar

2.2.6 Discussie en conclusies

Eenvoudige Kd modellen gaan uit van een constante partitiecoëfficiënt tussen de concentratie in de vloeistoffase en de vaste fase van de bodem. De coëfficiënten vertonen een sterke spreiding met bodemeigenschappen zoals organische stof en pH. Deze modellen zijn daarom niet geschikt om het stofgedrag in afhankelijkheid van het type bodem en omgevingsfactoren te schatten. Wel is het mogelijk om bijvoorbeeld een minimaal te verwachten of maximaal te verwachten uitspoeling te berekenen op basis van de p10 en p90 percentiel van de Kd waarden. Op basis van de vergelijking tussen de p10 en p90 percentielen van de Kd uit de bouwstoffenstudie en die berekend op basis van gemeten concentraties in $CaCl_2$ extracten blijkt dat de orde grootte van de percentielen in het algemeen goed overeenkomt. Met name voor de p90 worden echter voor een aantal stoffen afwijkende waarden gevonden. Zo wordt de p90 van de Kd voor Ba duidelijk overschat terwijl deze voor Co, Mo en V onderschat worden. Voor Mo wordt zowel de p10 als de p90 onderschat ten opzichte van de Kd berekend uit de $CaCl_2$ extracties.

De voorspellingen van het partitiemodel voor de metalen Cd, Cu, Ni, Pb en Zn, welke voorkomen als tweewaardige kationen, komen zowel voor het niveau van de concentratie in oplossing als voor de afhankelijkheid van de pH daarvan goed overeen met metingen in het voor bodems meest gangbare pH traject van 4-8. Bij hogere pH's geven de partitiemodellen een onderschatting van de concentratie welke veroorzaakt wordt door hydrolyse van het metaal kation en door een toename in de binding van metalen aan DOC , deze processen zijn beide niet expliciet opgenomen in het partitiemodel. Voor Pb werd al een duidelijke afwijking bij pH 8 vastgesteld. De pH afhankelijkheid van de binding van Cu wordt met name verklaard door het concentratieverloop van DOC met de pH.

De prestatie van de voorspellingen is vergelijkbaar met die van het mechanistisch geochemisch model. Op basis van het modelconcept zou verwacht worden dat het mechanistisch model een betere voorspelling geeft dan het eenvoudige partitie model omdat het in staat is competitie tussen elementen mee te nemen. Mogelijk worden dit soort effecten overschaduwd door de grote natuurlijke variatie in bindingseigenschappen van organische stof voor metalen welke een belangrijke mate van onzekerheid met zich meebrengt (*9*). Daarom wordt aanbevolen na te gaan bij welke concentratieniveaus in belangrijke mate competitie-effecten optreden en om na te gaan in hoeverre dergelijke effecten met mechanistische modellen goed voorspeld kunne worden.

Voor Co geeft het partitiemodel een redelijke voorspelling van de concentratie. In het pH traject 4-8 worden de concentraties gemiddeld overschat. Het verloop met de pH wordt door de partitierelaties niet goed voorspeld.

Het partitiemodel is niet goed in staat de concentratie Cr in oplossing te voorspellen. Vooral bij pH 6 en hoger is de afwijking sterk.

Voor de elementen Se, Mo, Sb, As en V die in geoxideerd milieu voornamelijk voorkomen als oxy-anion is het partitiemodel met uitzondering voor Se redelijk tot goed in staat het concentratieniveau en het verloop daarvan met de pH te voorspellen. Voor

Mo, Se en Sb is het niveau van de concentratie volgens het model maar zeer beperkt afhankelijk van de concentratie van het element in de vaste fase. Het verloop van de concentratie met de pH wordt bepaald door het verloop van DOC met de pH. Omdat DOC slecht te voorspellen is zijn deze modellen niet goed bruikbaar voor het voorspellen van veranderingen in concentraties als gevolg van veranderingen in omgevingsfactoren. Met de kennis van te verwachten DOC concentraties voor een bepaalde bodem kunnen echter goede schattingen van de metaalconcentratie gegeven worden.

Eenvoudige partitiemodellen blijken dus met enkele uitzonderingen redelijk goed in staat de mobiliteit van stoffen in afhankelijkheid van bodemeigenschappen te voorspellen. Voor de stoffen Se, Mo, Sb, As en V is daarvoor wel een goede schatting van DOC nodig. Dergelijke modellen zijn dus goed bruikbaar.

In toepassingen waarvoor een eenvoudige modellering gewenst is zoals in het geval van regionale/nationale toepassingen en voor eenvoudige laagdrempelige applicaties zoals de risicotoolbox zijn vereenvoudigde partitiemodellen goed bruikbaar. Onder meer extreme omstandigheden zoal bij hoge concentraties contaminanten en bij hoge of juist zeer lage pH en in geval van sterk veranderende omgevingsfactoren is het gebruik van een mechanistisch geochemisch model noodzakelijk.

2.2.7 Referenties

(1) Verschoor, A.J.; Lijzen, J.P.A.; van den Broek, H.H.; Cleve, R.F.M.J.; Comans, R.N.J.; Dijkstra, J.J.; Vermij, P.H.M. *Kritische emissiewaarden voor bouwstoffen. Milieuhygiënische onderbouwing en consequenties voor bouwmaterialen RIVM*: Bilthoven, 2006.

(2) De Nijs, A.C.M.; Wintersen, A.; Posthuma, L.; Lijzen, J.P.A.; Römkens, P.; De Zwart, D. *Het webportaal: www.risicotoolboxbodem.nl. Modelbeschrijving*; RIVM: Bilthoven, 2008.

(3) Bonten, L.T.C.; Groenenberg, J.E. *Uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied : modelberekeningen voor de emissieregistratie 2009*; Alterra: Wageningen, 2009.

(4) Buchter, B.; Davidoff, B.; Amacher, M.C.; Hinz, C.; Iskandar, I.K.; Selim, H.M., *Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements.* Soil Science 1989, 148, 370-379.

(5) De Groot, A.C.; Peijnenburg, W.J.G.M.; van den Hoop, M.A.G.T.; Ritsema, R.; van Veen, R.P.M. *Heavy metals in Dutch field soils: an experimental and theoretical study on equilibrium partitioning; 607220001;* Institute for Public Health and the Environment (RIVM): Bilthoven, the Netherlands, 1998; p 46.

(6) Groenenberg, J.E.; Römkens, P.F.A.M.; Comans, R.N.J.; Luster, J.; Pampura, T.; Shotbolt, L.; Tipping, E.; De Vries, W., *Transfer functions for solid solution partitioning of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in soils: Derivation of relations for free metal ion activities and validation on independent data*. Eur. J. Soil Sci. 2010, 61, 58-73.

(7) Römkens, P.F.A.M.; Groenenberg, J.E.; Bonten, L.T.C.; de Vries, W.; Bril, J., *Derivation of partition relationships to calculate Cd, Cu, Ni, Pb and Zn solubility and activity in soil solutions.* Alterra: Wageningen, 2004.

(8) Dijkstra, J.J.; Meeussen, J.C.L.; Comans, R.N.J., *Evaluation of a generic multisurface sorption model for inorganic soil contaminants*. Environ. Sci. Technol. 2009, 43, 6196-6201.

(9) Groenenberg, J.E.; Koopmans, G.F.; Comans, R.N.J., *Uncertainty analyses of the Nonideal Competitive Adsorption-Donnan Model: Effects of dissolved organic matter variability on predicted metal speciation in soil solution.* Environmental science & technology 2010, 44, 1340-1346.

(10) Groenenberg, J. E., J. J. Dijkstra, L. T. C. Bonten, W. De Vries, and R. N. J. Comans, 2012, *Evaluation of the performance and limitations of empirical partition-relations and process based multisurface models to predict trace element solubility in soils:* Environmental pollution, v. 166, p. 98-107.

2.3 Toetsing reactief transportmodel met kolomproeven

2.3.1 Inleiding

De hierboven beschreven evaluatie (Paragraaf 2.1 en 2.2) beperkt zich tot zogenaamde batch proeven waarin de tijdfactor zoveel mogelijk is uitgesloten door de systemen de tijd te geven in evenwicht te komen (schudproeven, pH-statische proeven). In dit onderdeel wordt het geochemische model zoals beschreven in Paragraaf 2.1, aangevuld met het transport van water, getoetst voor de stoffen uit het stoffenpakket voor bouwstoffen uit het Besluit Bodemkwaliteit. De toetsing zal worden uitgevoerd met beschikbare gegevens van kolomproeven.

Deze toetsing is nodig, aangezien het niet vanzelfsprekend is dat wanneer een model in staat is om de oplosbaarheid van een stof te voorspellen in "batch" systemen, het reactief transport ook goed wordt beschreven. Dat heeft niet alleen te maken met fysische transportverschijnselen, zoals preferente flow en onverzadigde stroming, maar ook met chemische factoren.

Ten eerste is in een transportsysteem de vloeistof/vaste stof verhouding (L/S) veel kleiner dan in een batchproef. Een typische batchproef bevat 100 ml water en 10 gram droge bodem (een vloeistof/vaste stof verhouding van 100/10 = 10 L/kg), terwijl in veldsituaties en in kolomproeven alleen de poriën van de bodem water bevatten. De hoeveelheid water die in de poriën van de bodem kan zitten bij volledige verzadiging bedraagt meestal ongeveer een derde van het volume bodem. Dit levert typisch een L/S verhouding van 0.2 L/Kg op, een factor vijftig kleiner dan in een batchproef zoals een schudproef op het laboratorium. In een transportsituatie zijn daardoor de concentraties van de aanwezige stoffen en reactieve oppervlakken, uitgedrukt per liter bodemvocht, ongeveer vijftig maal zo hoog als in een batchproef. Dit leidt meestal tot een andere chemische evenwichtssituatie als gevolg van hogere zoutsterkte, andere competitieve verhoudingen, precipitatiereacties, en een andere verdeling tussen opgeloste en vaste organische stof en de daaraan gebonden stoffen.

Daarnaast worden in een transportsituatie kleine afwijkingen tussen model en meting uitvergroot, te vergelijken met wat er gebeurt tijdens chromatografie. Een factor twee tussen model en meting is in een batch systeem zeer acceptabel, maar in een transportsituatie kan een factor twee het verschil betekenen tussen wel of geen "doorbraak" van een stof binnen een bepaald tijdraam (in het Bouwstoffenproject speelde dit o.a. een grote rol voor de stoffengroep met "gemiddelde" mobiliteit die juist rondom de 100 jaar een doorbraak lieten zien).

ECN beschikt over een beperkte set kolomproeven die voor toetsing van het Bouwstoffenmodel gebruikt kan worden. Aan de hand van de resultaten zal worden aangegeven welk type onderzoek nodig is voor verdere verbetering van de “mechanistische” reactief transport modelbenadering.

2.3.2 Beschikbare meetgegevens

Gegevens van kolomproeven met bodems zijn overvloedig te vinden in de wetenschappelijke literatuur, maar dat geldt niet voor kolomproeven waarbij van dezelfde bodemmonster gegevens beschikbaar zijn over pH, organische stof, reactief Fe en Al, klei en achtergrondconcentraties van andere stoffen. Deze gegevens zijn echter wel nodig wanneer men het Bouwstoffenmodel wil toetsen.

Gezien de vraagstelling (uitspoeling uit bouwstoffen en inspoeling in schone grond) gaat bovendien de voorkeur uit naar proeven waarin naar *inspoeling* van stoffen wordt gekeken in een schone bodem, en doorbraak van die stoffen onderaan de kolom. Routinematig uitgevoerde kolomproeven (zoals NEN 7373) kijken alleen naar *uitspoeling* van stoffen die al in de bodem (of ander materiaal) aanwezig zijn, en zijn derhalve minder geschikt voor de toetsing.

ECN beschikt over een set kolomproeven die voldoen aan bovengenoemde randvoorwaarden. Deze proeven zijn uitgevoerd in 2003 in het kader van een project over het infiltreren van afstromend regenwater van wegen in bodems (*1*).

De gegevens set van de ECN kolomproeven bestaat uit:

- Drie kolomproeven (Tabel 5), uitgevoerd met drie licht met metalen verontreinigde bodems, aan te duiden met bodems M1, M2 en M3. Deze bodems zijn afkomstig van wegbermen op de Utrechtse Heuvelrug (Soest en Bunschoten) en zijn dezelfde als bodem I, II en II uit de batch- validatiestudies van Dijkstra et al. (*2, 3*). Dit maakt deze gegevensset extra interessant voor de toetsing van een transportmodel.
- De kolomproeven zijn uitgevoerd door infiltraat (Tabel 6) te gebruiken met verhoogde concentraties metalen (Ni, Cu, Zn en Pb); dit infiltraat bestond uit bemonsterd afstromend wegenwater waarbij de metaalconcentraties deels waren toegevoegd.
- De kolomproeven zijn uitgevoerd tot een L/S verhouding tussen 25 L/kg (M1, ongeveer 125 porievolumes)[5] tot 50 L/kg (M3, ongeveer 250 porievolumes) . Het effluent is in 10 tot 14 verschillende fracties per kolomproef opgevangen. De eerste fracties zijn wat kleiner gekozen (tot enkele porievolumes), en dichter op elkaar, om eventuele vervroegde doorbraak te kunnen waarnemen. In het verloop van de proef werden grotere fracties opgevangen (maximaal ca. 20 porievolumes per fractie). In alle kolomproeven zijn flow- interrupties gedaan (twee weken stilzetten) om de mate van lokaal evenwicht te kunnen beoordelen.
- In kolomproef M2 is een kunstmatige "DOC- schok", met gezuiverd fulvozuur (100 mg/L , toegepast aan het einde van de proef om het effect van wisselende DOC concentraties op de mobiliteit van de metalen vast te stellen. Het “DOC-schok” infiltraat bevatte 100 mg/L DOC, afkomstig van gezuiverde Waskish Peat Fulvic Acid (afkomstig van de International Humic Substances Society, IHSS). Omdat dit FA 53% uit C bestaat resulteert 200 mg fulvozuur/L in ca. 100 mg/L DOC.
- In kolomproef M3 is een kunstmatige "zoutschok" toegepast aan het einde van de proef om het effect van wisselende zoutconcentraties op de mobiliteit van de metalen vast te stellen. Het “zoutschok” infiltraat bevatte 3 g NaCl/L.

5 De L/S waarde laat zich vertalen naar een simulatietijd in de praktijk. Voor een bodemprofieldikte van 100 centimeter komt een L/S waarde van 10 L/kg overeen met een simulatietijd van ongeveer 50 jaar (aanname netto neerslagoverschot 300 mm/j, poriefractie 0.3, bulkdichtheid 1500 kg/m3).

- De kolom M1 is aan het einde van de proef in plakjes gesneden, waarna de plakjes apart op hun samenstelling is geanalyseerd om de precieze positie van het inspoelingsfront te kunnen vaststellen.

Tabel 5: Eigenschappen van de ECN kolomproeven met bodems, coderingen M1, M2 en M3

	eenheid	M1	M2	M3
doorsnede kolom	cm	5	5	5
vulhoogte kolom	cm	15	15	15
gewicht veldvochtige grond	g	543	472	476
vochtgehalte	%	13	10.9	4.5
L/S kolomsysteem (bij poriefractie 0.3)	L/kg	0.19	0.21	0.19
pompdebiet	mL/h	23.6	21	22.5
verblijftijd	h	3.7	4.2	3.9

Tabel 6: Samenstelling infiltraat “afstromend wegenwater” (waarden in ug/L)

pH	Cu	Zn	Pb	Ni	Ca	Na	P	S	DOC
~7	444	2870	105	28	8755	3071	2.4	1702	<5000

2.3.3 Aanpak toetsing

Het toetsen van de modelbenadering aan de meetgegevens van de kolomproeven is uitgevoerd voor de metalen Ni, Cu, Zn, Cd en Pb en enkele hoofdelementen zoals Ca. Voor de overige elementen zijn concentraties in zowel het infiltraat als het kolomeffluent te laag om een zinvolle toetsing mee uit te voeren. De toetsing van de modelbenadering heeft plaatsgevonden in 2003 met het model zoals verantwoord in Dijkstra et al. (*2*). De modelberekeningen zijn op twee verschillende manieren uitgevoerd:

1. Door een modelvoorspelling te maken van elke fractie van het effluent van de proeven M1-M3 als ware het "batch" proeven. Het doel van deze modelberekening is om inzicht te verkrijgen in de mate waarin het model in staat is om de evenwichtstoestand te beschrijven bij andere L/S verhouding dan in de batchproeven (zie inleiding). Deze berekening wordt gedaan op basis van de gemeten pH en DOC concentraties in *elke fractie* van het effluent, beschikbaarheden van metalen en hoeveelheden reactieve oppervlakken in de bodemkolom. Hierdoor kan nauwkeurig het effect van kleine nuances in pH en DOC worden voorspeld op de metaalconcentraties in elke fractie van het effluent, bijvoorbeeld als gevolg van flow interruptie, DOC schok en zoutschok. Deze modelbenadering is geldig zo lang er geen doorbraak van metalen heeft plaatsgevonden.
2. Door een transportberekening uit te voeren voor kolomproef M1 waarin het transport van de stoffen door de kolom wordt gesimuleerd. Hierbij wordt in het model de kolom in laagjes verdeeld, en wordt het infiltraat met de bekende snelheid door de kolom getransporteerd. Het doel van deze berekening is om het juiste moment van "doorbraak" te voorspellen of - wanneer dat niet gebeurt tijdens de

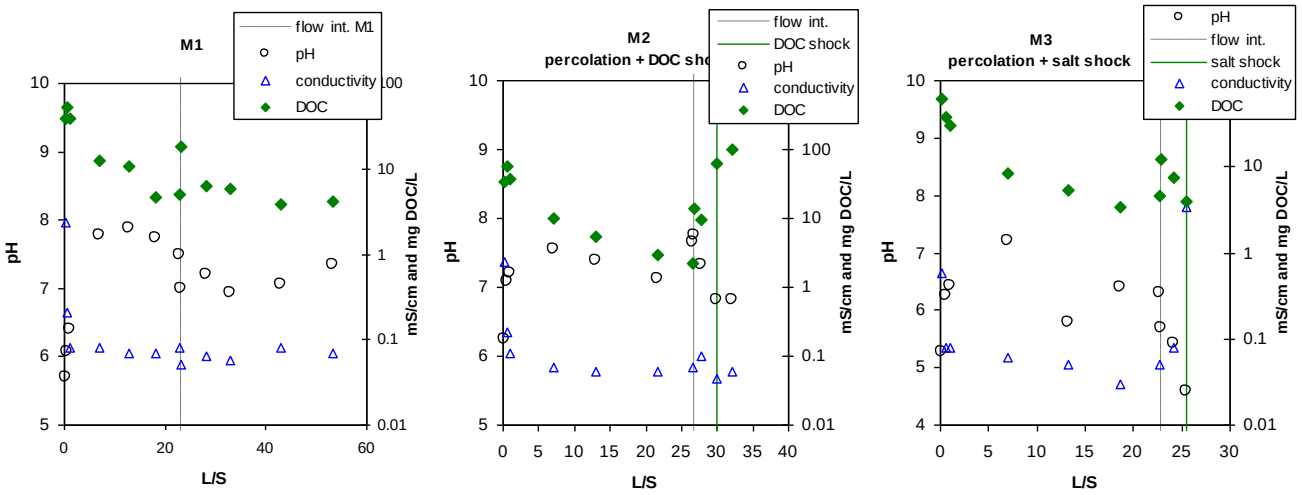
proef - de juiste positie van het inspoelingsfront in de kolom. Deze modelbenadering is vrijwel identiek aan het Bouwstoffenmodel (*4*). De pH en de DOC concentraties zijn als volgt gefixeerd op basis van de metingen:

- De pH is in het model door de gehele kolom en gedurende de gehele proef constant gezet op het gemiddelde van de meetwaarde (ongeveer neutraal). De pH is een belangrijke factor die, wanneer deze niet op tienden nauwkeurig kan worden berekend, tot grote afwijkingen tussen gemeten en berekende mobiliteit van metalen kan leiden. Het voorspellen van de pH is nog niet in die mate van precisie mogelijk. In het Bouwstoffenmodel is de pH op identieke wijze vastgelegd, maar dan per laagje in het bodemprofiel en op basis van pH metingen voor elk laagje afzonderlijk in de zand- veen- en kleibodem.
- De DOC concentraties als functie van de hoeveelheid doorstroomd water zijn gesimuleerd door gekozen DOC concentraties te fixeren in het infiltraat, zodanig dat de DOC concentraties in het effluent goed worden beschreven. De reden voor deze empirische benadering is dat er nog geen model operationeel is waarmee de binding als functie van pH en het transport van DOC in bodems kan worden beschreven. In het Bouwstoffenmodel zijn de DOC concentraties in de bodem gesimuleerd door deze te fixeren in de bodemlaagjes in plaats van in het infiltraat (zie Verschoor et al. (*4*) voor verantwoording), voor de toetsing is dit verschil in opzet echter niet van belang.

2.3.4 Resultaten

Verloop pH, DOC en geleidbaarheid in de kolomproeven

Figuur 7 toont het verloop van de gemeten pH, DOC concentraties en geleidbaarheid in de kolomfracties.



Figuur 7: Verloop van pH, DOC en geleidbaarheid in de kolommen M1-M3 als functie van L/S (L/kg). De verticale gestippelde lijn geeft de fractie aan die is opgevangen na tijdelijk stilzetten van de pomp (flow interruptie gedurende twee weken). Verticale doorgetrokken lijnen geven de fractie aan opgevangen na de DOC-schok (M2) en zoutschok (M3).

De pH waarden zijn rond neutraal of licht basisch en worden waarschijnlijk nauwelijks beïnvloed door de pH van het infiltraat, als gevolg van bufferprocessen in de bodemkolom. De hier gebruikte gronden hebben een veel hogere pH waarde dan de “arme” zandgrond (pH 4.5) zoals gebruikt in het Bouwstoffenbesluit model. Gezien de sterkere binding van metalen aan de bodem bij neutrale pH (zie Paragraaf 2.1) mag worden verwacht dat deze gronden beter in staat zijn om metalen vast te leggen dan de zandgrond gehanteerd in het Bouwstoffenmodel.

DOC concentraties nemen sterk af gedurende de proeven door uitspoeling van de oplosbare componenten van organische stof. In de praktijk mag worden verwacht dat over lange termijn sterke afname van de DOC concentratie niet optreedt omdat dit voortdurend wordt aangevuld door afbraak van organisch materiaal in de toplaag. In het bouwstoffenmodel, waar met grote tijdschalen wordt gerekend (minimaal 100 jaar) is daarom per bodemlaagje een constant DOC niveau aangenomen (*4*).

De geleidbaarheid neemt initieel snel af door uitspoeling van goed oplosbare zouten en blijft daarna redelijk constant als gevolg van de lage zoutsterkte van het infiltraat en/of de oplosbaarheid van minerale fasen in de bodemkolom zoals Ca-, Fe- en Al- fasen.

Het stilzetten van de flow heeft een sterke verhoging van het DOC gehalte tot gevolg, hetgeen kan worden veroorzaakt door niet- evenwichtsprocessen en/of afbraak van organische stof in de kolom. De pH laat bij flow interruptie een kleine afname zien (M1 en M3).

Uit de meetgegevens van de verhoogde DOC concentraties in het effluent als gevolg van de DOC schok (M2) kan worden berekend (niet getoond) dat het toegevoegde fulvozuur met een vertraging van ongeveer een factor 5 doorbreekt als gevolg van binding aan de bodemkolom.

Het voornaamste effect van de zoutschok (M3) lijkt een daling van de pH te zijn tot in het sterk zure gebied (pH 4.5). Dit wordt veroorzaakt door uitwisseling van kationen zoals Na+ met protonen aan reactieve oppervlakken zoals organische stof.

Toetsing modelbenadering 1 (“batch” methode)
Meetresultaten voor Ni, Cu, Zn en Pb zijn getoond voor kolomproeven M1-M3 in onderstaande figuren. De concentraties van metalen in het influent zijn weergegeven als een horizontale blauwe lijn. De meetwaarden zijn als open cirkels weergegeven, de modelvoorspellingen als rode punten.

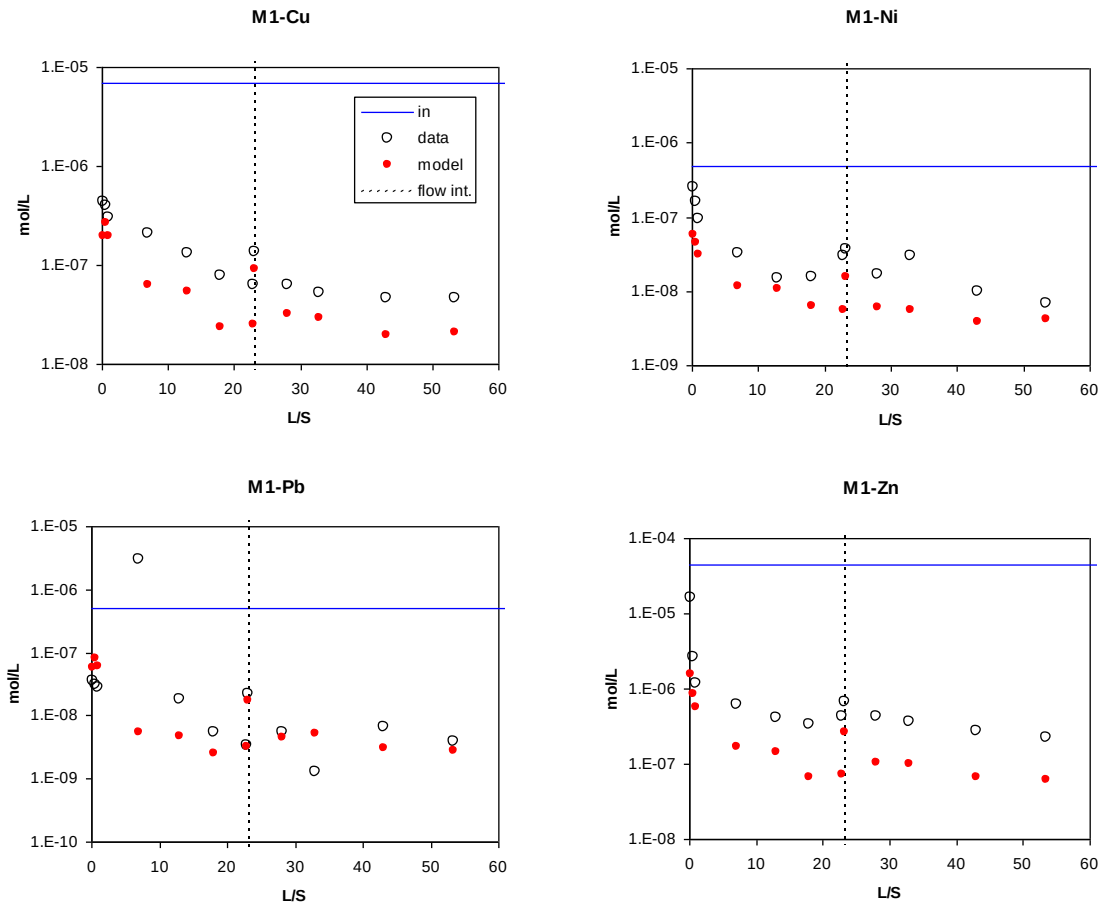
Het verschil tussen de blauwe lijn (influent) en de gemeten concentraties in het effluent geeft aan in hoeverre er van volledige “doorbraak” sprake is. Bij volledige doorbraak zijn de concentraties in het effluent gelijk aan de concentraties in het infiltraat. De meetresultaten laten zien dat de metalen blijkbaar zodanig worden gebonden aan de bodem dat "doorbraak" van de verontreinigingen niet optreedt, zelfs niet na een L/S van 50 (M1). Verhogingen van de concentraties als gevolg van flow interruptie, DOC-schok (M2) of zoutschok (M3) zijn tijdelijk, en betekenen niet dat doorbraak op dat moment plaatsvindt.

Uit de figuren blijkt dat de concentraties in de kolommen M1-M3 over het algemeen zeer accuraat worden voorspeld, met een afwijking ruim binnen de bandbreedte zoals vastgesteld bij de validatie van het chemische model in Paragraaf 2.1. Een structurele onderschatting van concentraties is waarneembaar in M1; voor de proeven M2 en M3 zijn de modelvoorspellingen kwantitatief en kwalitatief zeer accuraat. De onderschatting in M1 kan worden veroorzaakt door (lokale) onderschatting van de beschikbaarheid en/of niet optimale schatting van de reactiviteit van organische stof. De onderschattingen voor Ni en Zn in M3 zouden het gevolg kunnen zijn van vervroegde doorbraak. Deze kolom heeft een wat lagere pH dan M1 en M2, waardoor zwak bindende metalen zoals Ni en Zn eerder door kunnen breken en de “batch” modellering tot een onderschatting zal leiden.

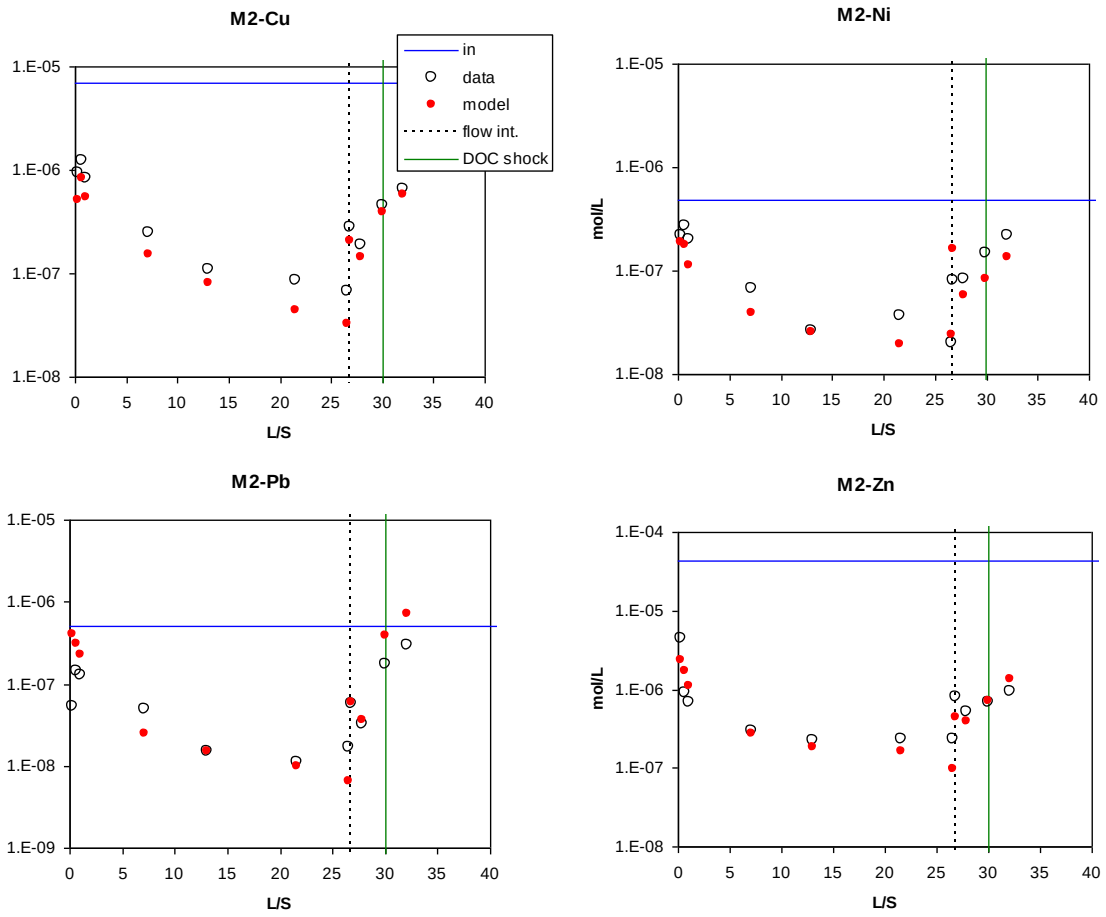
De flow interrupties (M1-M3) hebben hoofdzakelijk een verhoging van de DOC concentratie tot gevolg. De toename van DOC in oplossing leidt tot een verhoging van de metaalconcentraties in oplossing als gevolg van sterke binding aan deze liganden. Het model volgt de nuances tussen DOC concentratie en metaalconcentratie over het algemeen zeer accuraat.

De DOC-schok (M2) leidt tot een sterke verhoging van reactief DOC in oplossing en de daaraan gebonden metalen. Dit wordt goed door het model voorspeld.

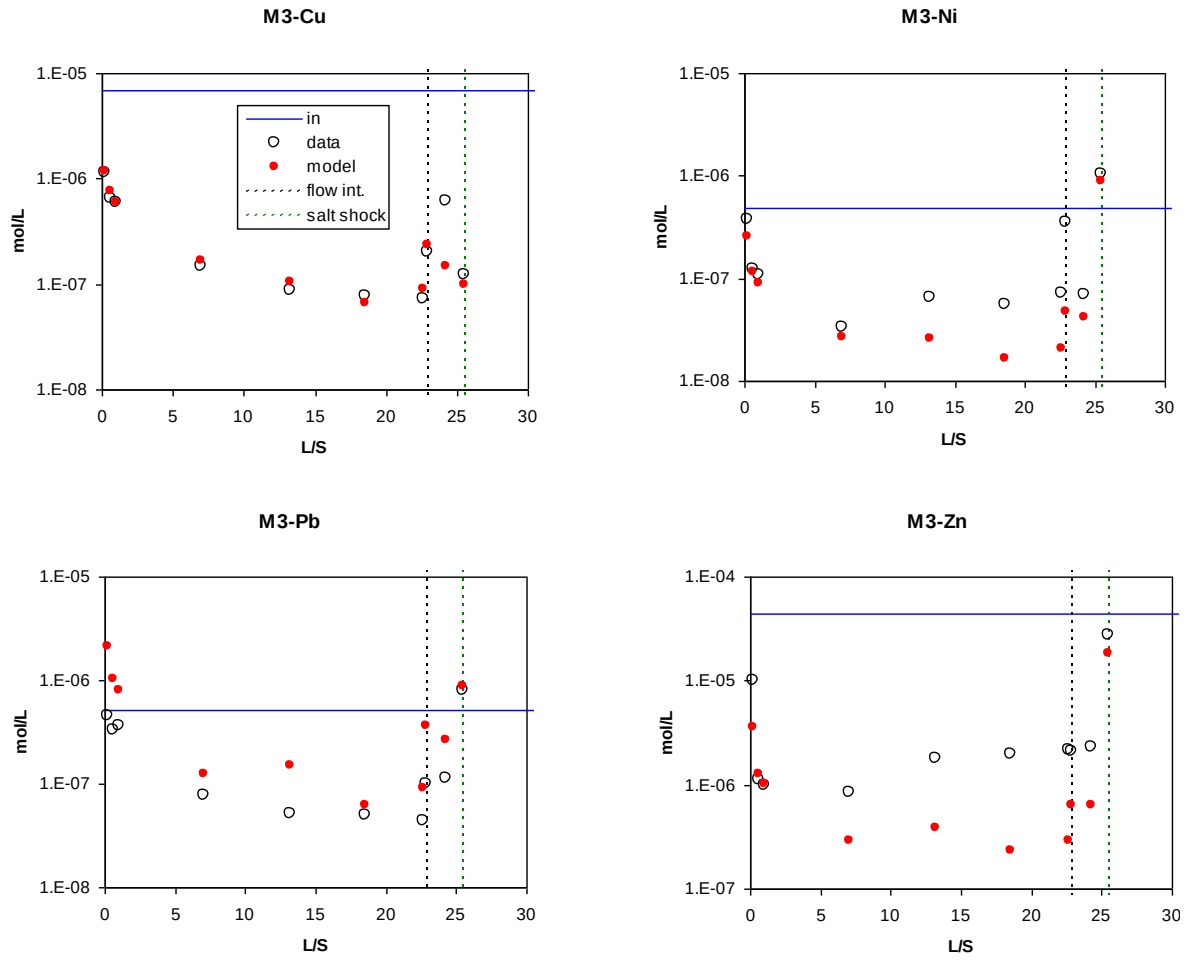
De zoutschok (M3) leidt tot een sterke daling van de pH, en volgens het resultaat van de pH-afhankelijkheidsproeven en modellering (Paragraaf 2.1) zou dit moeten leiden tot een verhoging van de metaalconcentraties in het effluent. Interessant is dat dit ook daadwerkelijk gebeurt voor Ni, Zn en Pb, maar niet voor Cu. Dit is te verklaren door de extreem hoge affiniteit van Cu voor binding aan organische stof. De zoutschok blijkt slechts minimaal effect te hebben op de DOC concentratie, die zelfs licht afneemt (Figuur 7). Blijkbaar is het effect van de licht dalende DOC concentratie bepalender voor de opgeloste concentratie van Cu dan de daling van de pH. In dit pH traject zijn metalen die minder sterk aan organische stof binden (Ni, Zn en Pb), gevoeliger voor pH veranderingen dan voor veranderingen van DOC concentratie. Ook deze nuances worden door het model zeer accuraat voorspeld.



Figuur 8: Resultaten kolomproef M1 en aansluitende modellering met “batch” methode. De blauwe horizontale lijn is de concentratie in het infiltraat. De verticale stippellijn geeft aan op welk moment de flow is stilgezet (flow interruptie)



Figuur 9: Resultaten kolomproef M2 met DOM-schok en modelvoorspelling met “batch” methode. De blauwe horizontale lijn is de concentratie in het infiltraat. De rechter doorgetrokken lijn geeft de verhoogde concentratie DOC aan na de “DOC schok” (Fulvozuur 100 mg DOC/L)



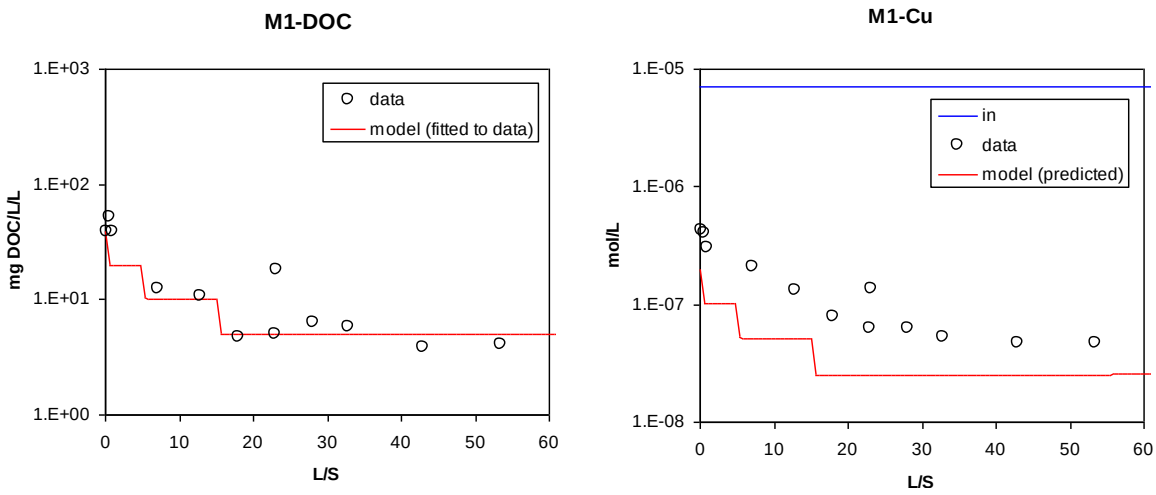
Figuur 10: Resultaten kolomproef M3 met zoutschok en modelvoorspelling met "batch" methode. De blauwe horizontale lijn is de concentratie in het infiltraat. De rechter verticale stippellijn geeft de verhoogde concentratie DOC aan na de "DOC schok" (Fulvozuur 100 mg DOC/L)

Toetsing modelbenadering 2 (reactief transportmodel)

Het doel van deze reactief transportberekening is om de precieze locatie van het inspoelingsfront vast te stellen en te toetsen aan de meting die gedaan is voor kolom M1. Daartoe wordt de pH gefixeerd op een constante waarde, die het gemiddelde is van de gemeten pH waarden in het effluent. Ook de DOC concentratie wordt gefixeerd in de berekening. Figuur 11 toont op welke wijze de DOC concentratie is gefixeerd voor de gehele duur van de proef. Dit is gedaan door drie niveaus van DOC aan te nemen in het influent; het DOC wordt vervolgens volledig conservatief door de bodemkolom in het model getransporteerd zodanig dat de DOC uitspoelingscurve goed wordt beschreven.

Omdat het chemische model verder identiek is aan de voorgaande modelberekening, levert deze berekening voor wat betreft het toetsen van de modeluitkomst aan metaalconcentraties in het effluent geen toegevoegde waarde op. Daarom wordt volstaan met het tonen van de resultaten van Cu in Figuur 10, die illustreren dat de concentraties van Cu zich in het effluent zich exact gedragen naar de effluentconcentraties van DOC in het model. De resultaten zijn dan ook ongeveer gelijk

aan die getoond in Figuur 8. Effecten van flow interruptie (niet evenwicht) zijn niet zichtbaar in de modelberekening, omdat het model uitgaat van chemisch evenwicht en omdat er geen model is dat de (tijd- en pH afhankelijke) binding van DOC beschrijft.



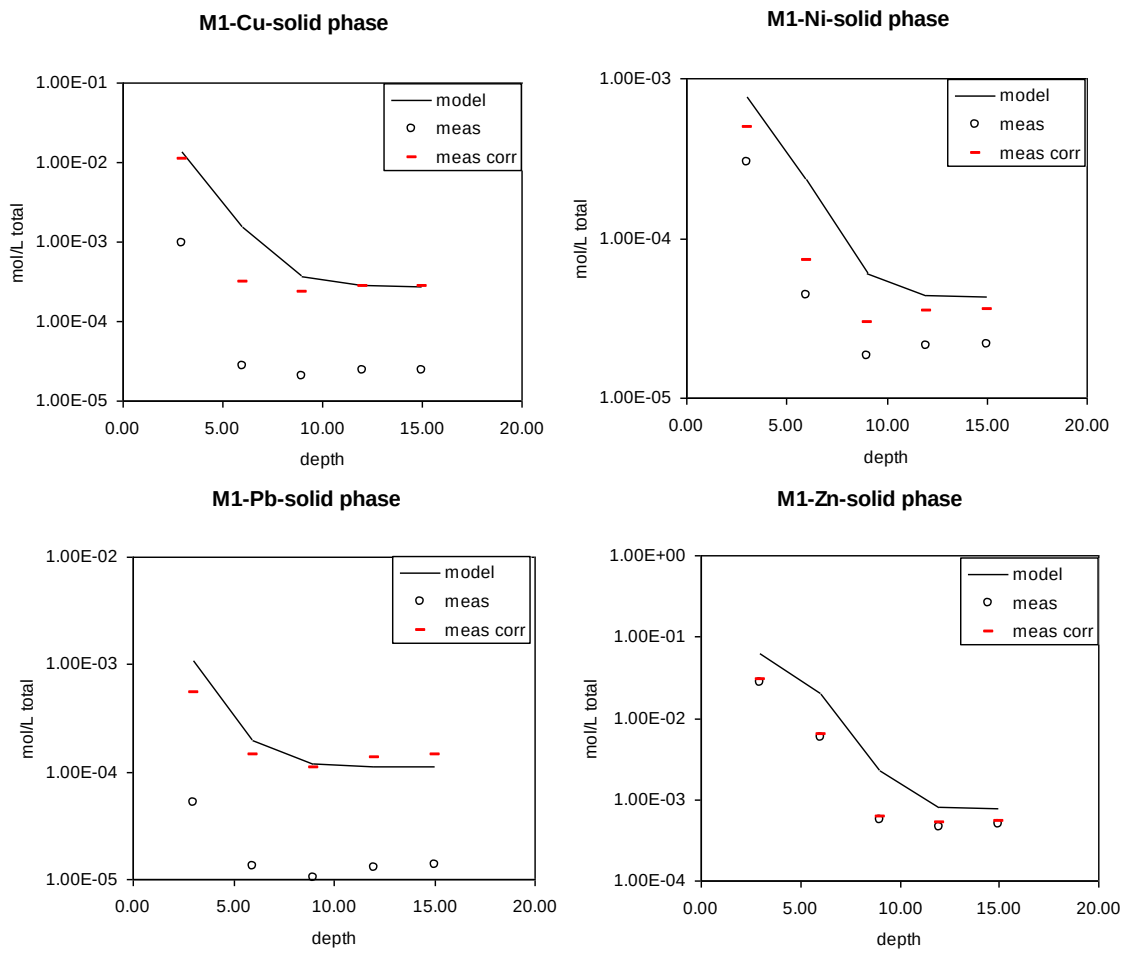
Figuur 11: Illustratie van het "fixeren" van de DOC concentratie in het reactief transportmodel op basis van de gemeten DOC concentratie (links) en het resultaat van de modelberekening voor koper in het effluent.

De positie van het inspoelingsfront (Figuur 11) is bepaald door van de verschillende kolomsecties nogmaals een uitloogproef te doen bij lage pH. Helaas zijn er alleen gegevens beschikbaar bij pH 2 en niet bij pH 0.43, zodat geen volledige desorptie van de ingespoelde metalen wordt bereikt (*2*). Er kan echter aan de hand van de pH-afhankelijkheidsgegevens van deze bodems (getoond in Paragraaf 2.1) een correctie worden toegepast voor het verschil tussen pH 2 en pH 0.43 in termen van metaalbeschikbaarheid. De resultaten van de meting bij pH 2 en de gecorrigeerde meting zijn getoond in Figuur 11, samen met de modelvoorspelling van de reactief transportberekening.

Uit Figuur 11 blijkt dat zich een duidelijk concentratieprofiel aftekent van Cu, Ni, Zn en Pb in de kolom. De concentraties helemaal onderaan in de kolom (12-15 cm) komen overeen met achtergrondniveau in de bodem zelf. Dit betekent dat er inderdaad geen doorbraak heeft plaatsgevonden. Aan de bovenkant van de kolom (0-3 cm), dicht bij de inlaat van het infiltraat, is bovendien nog geen afvlakking waarneembaar voor Cu, Ni en Pb; slechts een klein beetje voor Zn. De bodem is daar kennelijk nog niet (geheel) verzadigd tot op het niveau waarbij de evenwichtsconcentratie overeenkomt met die in het infiltraat.

Te zien is ook dat Cu en Pb, de sterkst bindende metalen, ten opzichte van de achtergrondconcentratie alleen verhoogd zijn in het eerste "plakje" (0-3 cm), terwijl de wat zwakker bindende metalen Ni en Zn ook al in de volgende sectie (3-6 cm) verhoogd zijn. Deze zwakker bindende metalen bewegen dus sneller door de bodemkolom. Het model lijkt deze verschillen in de ligging en vorm van het inspoelingsfront goed te voorspellen.

De vorm van het inspoelingsfront laat bovendien zien dat als er doorbraak zou plaatsvinden, dit als een diffuus front zou zijn (zeer geleidelijke stijging van concentraties) en niet als "blokfront" (d.w.z. een plotselinge stijging van de concentraties tot aan de concentratie in het infiltraat).



Figuur 12: Concentraties van metalen in de verschillende secties van bodemkolom M1 aan het einde van de proef en modelvoorspelling met het reactief transportmodel. De metingen ("meas") zijn gecorrigeerd ("meas corr") om de volledige beschikbaarheid weer te geven op basis van pH-stat gegevens van dezelfde bodems (zie tekst en Paragraaf 2.1.)

De vorm en ligging van het front wordt bepaald door chemische processen (de mate van adsorptie, invloed van competitie, etc.) en door fysische processen zoals dispersie en preferente flow. De dispersie is in het model op een default-waarde van 1/10 van de kolomlengte gesteld, daarbovenop kan nog zgn. numerieke dispersie plaatsvinden die ongeveer even groot is (niet getest). De vorm van het front wordt hiermee goed voorspeld.

De mate van dispersie in het model kan verschillen met het Bouwstoffenmodel, waar niet expliciet met dispersie is gerekend, maar wel impliciet op basis van numerieke dispersie. Voor lineair bindende stoffen is aangetoond dat er tussen PEARL, waar een complexere hydrologie in is meegenomen, en ORCHESTRA met een eenvoudige hydrologische benadering, geen noemenswaardige verschillen zaten (Figuur 4.6 uit Verschoor et al (*4*)).

2.3.5 Conclusies en aanbevelingen toetsing model met kolomproeven

Conclusies

- De geochemische modelbenadering zoals beschreven in paragraaf 2.1 laat een goede tot zeer goede voorspelling zien van opgeloste concentraties van Ni, Cu, Zn en Pb in het effluent van drie bodemkolommen. Kwalitatief zijn de voorspellingen zeer goed, de kwantitatieve nauwkeurigheid van de voorspelling is ruim binnen de marges zoals vastgesteld voor de "batch" proeven, en veelal binnen een factor twee. Hierbij wordt aangetekend dat de concentraties gemeten in het effluent veroorzaakt worden door de initiële oplading van de bodem zelf, en niet of nauwelijks door "doorbraak" van het kunstmatig verontreinigd infiltraat.
- De vorm en positie van de inspoelingsfronten in de kolom wordt accuraat voorspeld, inclusief verschillen tussen de metalen onderling.
- De opgeloste concentraties van DOC kunnen nog niet zonder voorkennis van meetgegevens worden beschreven. Het is daarom belangrijk om het pH-afhankelijke uitloog- en transportgedrag van DOC, en de reactieve fracties daarvan, beter in kaart te brengen en modellen te ontwikkelen waarmee deze processen kunnen worden beschreven.
- Hetzelfde als voor DOC geldt voor de pH gedurende transport. Hoewel pH kan worden voorspeld in batch systemen (*5*) en in sommige transportsystemen (*6*), is de nauwkeurigheid momenteel niet goed genoeg om zonder voorkennis de pH in lange-termijn transportsystemen voldoende nauwkeurig te voorspellen.
- Bovenstaande conclusies voor pH en DOC betekenen niet dat het verbeteren van mechanistische modellen voor deze parameters tot "betere" modelvoorspellingen leiden van de (transport)modelbenaderingen uit dit onderdeel alsmede het huidige generieke Bouwstoffenmodel. Immers, deze modellen gebruiken pH en DOC concentraties zoals deze gemeten zijn, hetzij in kolomproeven (dit onderdeel) of in echte bodems (Bouwstoffenmodel; STONE- database). Men mag pas "betere" modelvoorspellingen verwachten van dit model als de voorspelling van pH en DOC even goed is als de metingen van deze parameters.
  Het verder ontwikkelen van modellen voor het onafhankelijk voorspellen van pH en DOC concentraties is vooral van belang in situaties waarin weinig meetgegevens over pH en DOC beschikbaar zijn en/of voor situaties waarin de pH en DOC concentraties veranderen als functie van de tijd. Dit kan bijvoorbeeld optreden bij specifieke bouw- en afvalstoffen, zoals alkalische AVI-bodemas, of DOC- rijke materialen zoals compost of zuiveringsslib toegepast op bodems. De huidige toetsing heeft plaatsgevonden met pH neutraal en DOC arm infiltraat, en voorziet dus niet in een toetsing van specifieke brontermen zoals de voorgenoemde. Het ontbreken van modellen voor pH en DOC zou in die gevallen veel nadrukkelijker tot uiting kunnen komen in de vorm van kwalitatief minder goede modelvoorspellingen.

Aanbevelingen

- Uitbreiding van de toetsing voor transportsituaties in kolomproeven op de volgende onderdelen:
  - Breed pakket van elementen (zie ook Paragraaf 2.1 en aanbevelingen daarin);
  - Uitvoering van proeven waarbij ook doorbraak plaatsvindt. Hiervoor is het wellicht nodig (nog) langere kolomproeven uit te voeren, of bodems te gebruiken met minder bindingscapaciteit;
  - Verschillende bodemtypen (andere pH ranges, organische stofgehaltes, kleigehaltes, gehalte Fe/Al hydr)oxiden, kalkgehalte);
  - Alkalisch en/of DOC-rijk infiltraat, waardoor de pH en DOC concentratie gedurende de proef gaat veranderen.
- Toetsing transportmodel aan grootschaliger meetgegevens, zoals lysimeter en/of veldmetingen.
- De modelprestatie kan nog beter worden beoordeeld indien ook onzekerheidsmarges in de modelberekeningen worden meegenomen. Deze onzekerheid betreft de schattingen van de inputparameters zoals log K van reacties, maar ook gemeten inputvariabelen zoals de reactieve oppervlakken en de reactiviteit daarvan. Het meenemen van onzekerheid leidt tot een bandbreedte van mogelijke modeluitkomsten die getoetst kan worden aan de metingen.

2.3.6 Referenties

(1) Schipper, P. N. M.; Comans, R. N. J.; Dijkstra, J. J.; Vergouwen, L. *Runoff and windblown vehicle spray from road surfaces, risks and measures for soil and water*. Water Science and Technology 2007, 55, 87-96.

(2) Dijkstra, J. J.; Meeussen, J. C. L.; Comans, R. N. J. *Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modeling study*. Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 4390-4395.

(3) Dijkstra, J. J.; Meeussen, J. C. L.; Comans, R. N. J. *Evaluation of a generic multi-surface sorption model for inorganic soil contaminants*. Environ. Sci. Technol. 2009, 43, 6196-6201.

(4) Verschoor, A. J.; Lijzen, J. P. A.; van den Broek, H. H.; Cleven, R. F. M. J.; Comans, R. N. J.; Dijkstra, J. J.; Vermij, P. *Kritische emissiewaarden voor bouwstoffen; Milieuhygiënische onderbouwing en consequenties voor bouwmaterialen*; RIVM rapport 711701043 /2006; 2007.

(5) Fest, E. P. M. J.; Temminghoff, E. J. M.; Griffioen, J.; Van Riemsdijk, W. H. Proton *Buffering and Metal Leaching in Sandy Soils.* Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 7901-7908.

(6) Dijkstra, J. J.; Meeussen, J. C. L.; Van der Sloot, H. A.; Comans, R. N. J. *A consistent geochemical modelling approach for the leaching and reactive transport of major and trace elements in MSWI bottom ash*. Appl. Geochem. 2008, 23, 1544-1562.

2.4 Toetsing reactief transportmodel in een veldsituatie

Deze paragraaf zal worden gepubliceerd als Groenenberg et al. 2013 (*12*).

2.4.1 Inleiding

In dit onderdeel beschrijven we de eerste stappen om het reactief transportmodel model onder veldomstandigheden te toetsen. Met een evaluatie op veldschaal neemt zowel de complexiteit van als de onzekerheid over het te toetsen systeem weer verder toe ten opzichte van de hiervoor uitgevoerde validaties op batch- en kolomproeven. Naast het al eerder beschreven aspect van de vloeistof/vaste stof verhouding (L/S) en de factor tijd, welke ten opzichte van kolomproeven nu in nog veel extremere mate van invloed is op de resultaten, is de waterstroming in de veldsituatie niet stationair en speelt preferent transport mogelijk een belangrijker rol. Ook de interactie met de levende natuur en menselijke activiteiten zullen het transport van elementen in de bodem beïnvloeden bijvoorbeeld door gewasopname, bioturbatie en menging van de bovenste laag van de bodem door grondbewerking. De validatie wordt in stappen uitgevoerd waarbij steeds verder de modellering van het systeem als geheel geëvalueerd zal worden.

De toetsing voor de veldsituatie is uitgevoerd voor de locatie Noorderbos in Tilburg. De concentraties van anorganische contaminanten in de bodem van het Noorderbos zijn verhoogd als gevolg van het gebruik als vloeiveld in de periode 1930-1980 voor de zuivering van afvalwater.

2.4.2 Achtergrondinformatie en beschikbare meetgegevens

De vloeivelden zijn rond 1930 aangelegd om het afvalwater van de stad Tilburg te zuiveren voordat het geloosd werd op het oppervlaktewater. De werking van de vloeivelden berust op de filterende werking van de bodem De vloeivelden Zandleij, de locatie waar nu het Noorderbos is gesitueerd ligt ten Noorden van de stad Tilburg. De vloeivelden zijn aangelegd op ongecultiveerde bosgronden met een arme zandgrond (weinig organische stof, weinig nutriënten). Vanaf de aanleg tot nu kunnen drie perioden worden onderscheidden:

1. de periode van belasting met contaminanten gedurende de tijd dat het gebied in gebruik was als vloeiveld (1930-plusminus 1975)
2. de periode dat het gebied gebruikt werd voor beweiding maar niet meer voor bevloeiing. (1975–2000)
3. de periode na aanleg van het bos (2000-2009). In 2000 is het gebied beplant met bomen om er een (park)bos aan te leggen. Tegelijkertijd is gestart met een intensieve chemische en biologische monitoring in daarvoor aangelegde proefvakken en een extensieve gebiedsmonitoring.

4. in 2003 is een deel van de proefvakken kunstmatig verzuurd

Ad 1 Gedurende deze periode werden de vloeivelden regelmatig bevloeid met rioolwater. Het rioolwater werd over een vloeiveld (elk 100x100m) uitgevloeid. Vervolgens kon het rioolwater in de bodem infiltreren (enkele dagen) en werd opgevangen in drains, op ongeveer 70-140 cm diepte, welke het water afvoerden naar sloten die vervolgens afwaterden op de beek de Zandleij. Na een periode van bevloeiing werd het grasland beweid voor een periode van 5-6 weken. Gedurende de winter werden de velden vaker bevloeid (*1*). Door Beek en Harmsen (*2*) werd voor een periode van 50 jaar de totale toediening van rioolwater op 120.000 $L.m^{-2}$ geschat. Dit komt overeen met 2400 $mm.jaar^{-1}$.
Ad 2. In deze periode is er geen aanvoer meer van metalen via bevloeiing. De bodem werd in die periode wel bekalkt waarbij de pH op ongeveer 6 gehouden werd.
Ad 3. Na beplanting met bomen in 2000 is de bodem niet meer bekalkt. Als gevolg van het niet meer bekalken is de bodem langzaam aan het verzuren. In de periode 2000-2009 is de pH-$CaCl_2$ gezakt van 6 naar een pH van tussen de 4.6 en 4.9. In door Alterra en Witteveen + Bos uitgevoerde onderzoeken en uit recent onderzoek door Alterra en ECN binnen het UMG[6] project zijn er vanaf 2000 gegevens verzameld over de totaalgehalten, reactieve gehalten, bodemeigenschappen, poriewaterconcentraties en concentraties in batch extracten van de bodem van het Noorderbos op een door Alterra en Witteveen+Bos aangelegde proeflocatie (*3*).
Ad 4. Een deel van deze proeflocatie is in december 2003 kunstmatig verzuurd door toediening van zwavel om het effect van deze verzuring op de beschikbaarheid van metalen te evalueren (*4*).

De meeste onderzoeken richtten zich met name op de bovengrond in verband met ecologische risico's. Om de verspreiding van de contaminanten met de diepte te onderzoeken zijn in het kader van dit project en het UMG project in december 2009 twee veldjes bemonsterd (mengmonsters van 10 steken) tot 150 cm (-mv) diep. Per laagje van 10 cm zijn de veldjes geanalyseerd zijn ter bepaling van de gehalten contaminanten en bodemeigenschappen die van belang zijn voor de vast/vloeistof partitie en dus voor het transport va deze stoffen zoals de gehalten organische stof, klei en aluminium- en ijzeroxiden. Een profiel is bemonsterd in het onbehandelde proefvak en het tweede profiel in het verzuurde proefvak. De validatie van het transportmodel richt zich met name op het in de loop van de tijd opgebouwde concentratieprofiel zoals dat gemeten is in de twee profielen.

2.4.3 Aanpak toetsing

Het toetsen van de modelbenadering aan de gegevens van de velddata is uitgevoerd voor Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn. De toetsing is uitgevoerd in twee stappen. Als eerste is de kwaliteit van de voorspellingen van de concentraties in oplossing door het geochemisch model getoetst op de resultaten van de veldmonsters. Het tweede deel behelst de toetsing van het complete reactieve transportmodel door middel van een reconstructie van het huidige concentratie profiel (0-150 cm –mv) op basis van transport

6 Project uitgevoerd in opdracht van VROM door RIVM, ECN en Alterra wat zich richt op de verbetering van stoftransportmodellering in de bodem.

berekeningen voor de periode 1930-2009. Deze validatie is uitgevoerd voor zowel het ongestoorde als het kunstmatig verzuurde profiel.

Validatie geochemisch model

Om de omstandigheden in het veld zo goed mogelijk te benaderen is gebruik gemaakt van veldvochtige monsters. Drogen van grondmonsters heeft een duidelijk effect op de concentraties DOC en metalen in verdunde zoutoplossingen die vaak gebruikt worden als een surrogaat bodemvocht (*5, 6*). Het bodemvocht is zowel verzameld door middel van extracties met 0.002 M $CaCl_2$ (LS10) als door middel van het uitslingeren van bodemvocht (centrifugeren). Dit uitgeslingerde bodemvocht benadert van beide methoden waarschijnlijk het beste het porievocht zoals dat in de bodem voorkomt omdat de vast/vloeistof verhouding bij deze methode gelijk is aan die in de bodem.

Voor de validatie van het geochemisch model op veldmonsters is het model zoals beschreven in Paragraaf 2.1 toegepast. Alleen de verschillen met betrekking tot de bepaling van de invoer worden hier gerapporteerd. De hoeveelheden van de metalen zijn gebaseerd op de reactieve concentraties van de metalen geëxtraheerd met 0.43 M HNO_3 en de bulkdichtheid van de vaste fase die geschat is met empirische vergelijkingen op basis van het organische stofgehalte. Het gehalte reactief organisch materiaal is voor een aantal monsters bepaald door middel van fractionering van de organische stof volgens van Zomeren en Comans (*7*) voor de overige monsters is dit gehalte bepaald door middel van regressie met het organische stofgehalte als bepaald met gloeiverlies gecorrigeerd voor het kleigehalte. De kleigehalten zijn overgenomen uit van Beek en Harmsen (*2*). Het gehalte reactieve ijzer- aluminiumoxide is bepaald in de monsters van het niet verzuurde profiel met behulp van ascorbine-, dithioniet- en oxalaat-extracties zoals beschreven in (*8*). Voor het verzuurde profiel zijn deze berekend door middel van een regressie relatie met 0.43 M HNO_3 extraheerbaar Al en Fe.

Validatie reactief transportmodel

Omdat de historische belasting van de bodem niet bekend is hebben we de belasting voor de beide profielen gereconstrueerd op basis van de hoeveelheden die nu in de bodem aanwezig zijn. Deze belasting is verdeeld over de totale hoeveelheid water die in die periode door de bodem gestroomd is (13.500 liter = 12.000 l rioolwater + 15000 l regenwater). Voorafgaand aan de laatste periode van het verzuurde profiel zijn de elementgehalten in de bovenste drie bodemlaagjes (0-30 cm –mv) gemengd omdat bij het inbrengen van de zwavel om de bodem te verzuren deze plots gefreesd zijn. In de berekeningen is uitgegaan van de concentraties DOC die gemeten zijn in het uitgeslingerde bodemvocht omdat deze waarschijnlijk beter de veldsituatie benaderen dan die in de $CaCl_2$ extracten (*9*). De pH in de bovengrond is gebaseerd op metingen in 0.002 M $CaCl_2$ extracten. In 1998 lag deze rond pH 6 (*10*), deze pH is aangehouden voor de gehele periode voor de aanleg van het bos. In de periode 2000-2009 daalt de pH van gemiddeld 5.4 (*3*) naar 4.6 (*5*), hiervoor is een gemiddelde waarde aangenomen van 5. De pH in het verzuurde veld ligt rond de 4 (*4, 5*).

Tabel 7: Overzicht van kernmerken en aannames welke gebruikt zijn in de historische berekeningen

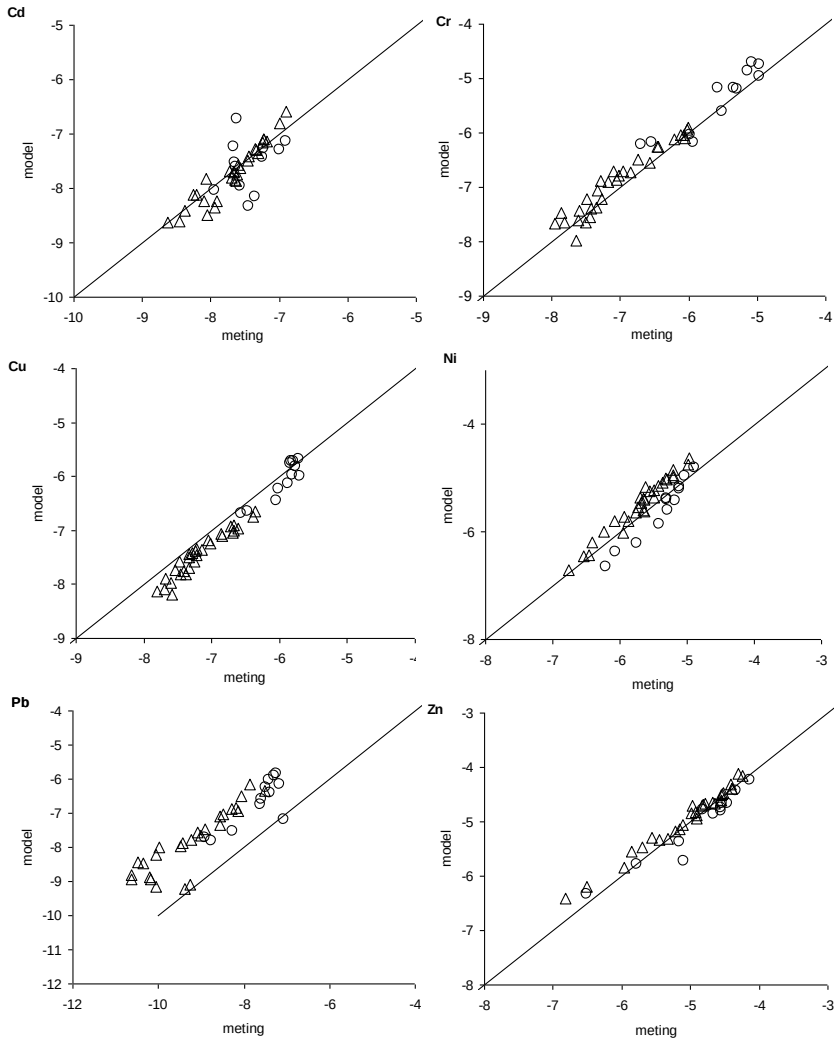
	periode I	periode II	periode III	verzuurd
tijdsduur	50 jaar	20 jaar	10/3[2] jaar	7 jaar
neerslagoverschot	2700 $mm.j^{-1}$	300 $mm.j^{-1}$	300 $mm.j^{-1}$	300 $mm.j^{-1}$
DOC[1]	150-20 $mg.L^{-1}$	150-20 $mg.L^{-1}$	150-20 $mg.L^{-1}$	150-20 $mg.L^{-1}$
pH	6	6	5[3]	4[3]

[1] concentraties DOC gebaseerd op de metingen in uitgeslingerd bodemvocht, afhankelijk van de diepte met de hoogste concentratie bovenin het profiel
[2] voor het verzuurde profiel is 3 jaar gerekend met deze gegevens en vervolgens 7 jaar met de gegevens in de kolom "verzuurd".
[3] pH in de toplaag van het profiel (0-30 cm), daaronder is de in 2009 gemeten pH gebruikt.

2.4.4 Resultaten

Validatie mechanistisch geochemisch model

Figuur 13 laat de resultaten van de validatie zien. Er is een duidelijk verschil tussen de gemeten concentraties in het bodemvocht dat uitgeslingerd is en de concentratie zoals gemeten in de 0.002 M $CaCl_2$ extracten voor de metalen Cu, Cr en Pb, de metalen welke sterk binden aan DOC. Deze hogere concentraties hangen samen met de substantieel hogere DOC concentraties in de uitgeslingerde bodemmonsters die ongeveer een factor 14 hoger ligt dan in de $CaCl_2$ extracten. Het model is goed in staat dit verschil in concentraties te voorspellen op basis van de gemeten DOC concentraties. De prestatie van het model is voor de meeste elementen zeer goed en vergelijkbaar met de resultaten van de toetsing van het geochemisch model in Paragraaf 2.1. De resultaten voor Pb zijn echter duidelijk minder goed, de concentratie Pb wordt systematisch overschat, een dergelijke overschatting voor Pb werd ook geconstateerd in een eerdere studie waarin een voor een groot aantal bodemmonsters de concentraties van metalen voorspeld werden in water- en verdunde zoutextracten met een vergelijkbare modelaanpak (*11*). De voorspelling voor Cr is zeer goed, dit ondanks het feit dat de bindingsparameters voor Cr, die niet experimenteel bepaald zijn maar door middel van Linear Free Energy Relationships ("LFER") (zie Paragraaf 2.1). Experimenten waarin de binding van Cr aan DOC bepaald is wijzen op een overschatting van het model van de binding van Cr aan humuszuren (*5*). De gevoeligheid van de met het model berekende totaalconcentratie blijkt echter vrij ongevoelig te zijn voor verandering in de waarde van de bindingsconstanten. Waarschijnlijk is de verhouding tussen organisch materiaal in de vaste fase en vloeistoffase (DOC) meer bepalend voor de concentratie in oplossing dan de exacte waarde van de bindingsparameters in het model bij stoffen met een zeer sterke binding aan organisch materiaal.

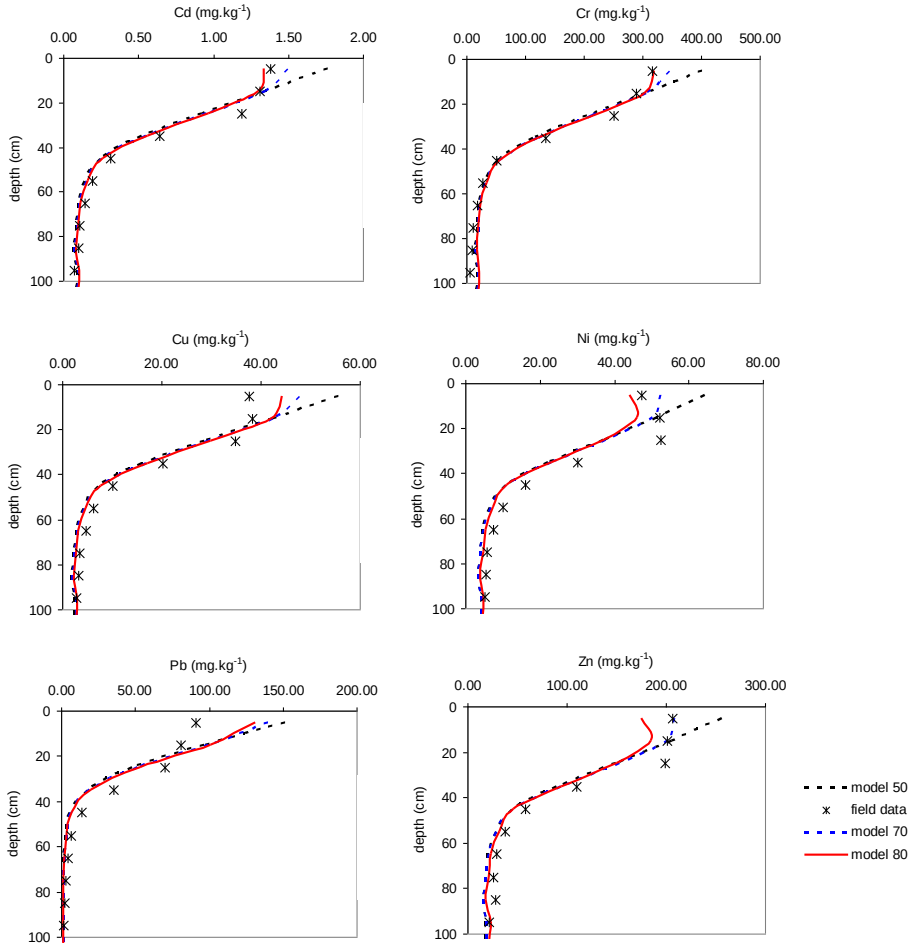


Figuur 13: Vergelijking tussen met het model voorspelde concentraties (Y- as) en gemeten concentraties (X-as) in 0.002 M CaCl2 extracten (driehoek) en uitgeslingerd bodemvocht (cirkel) voor de monsters uit de gestoken bodemprofielen

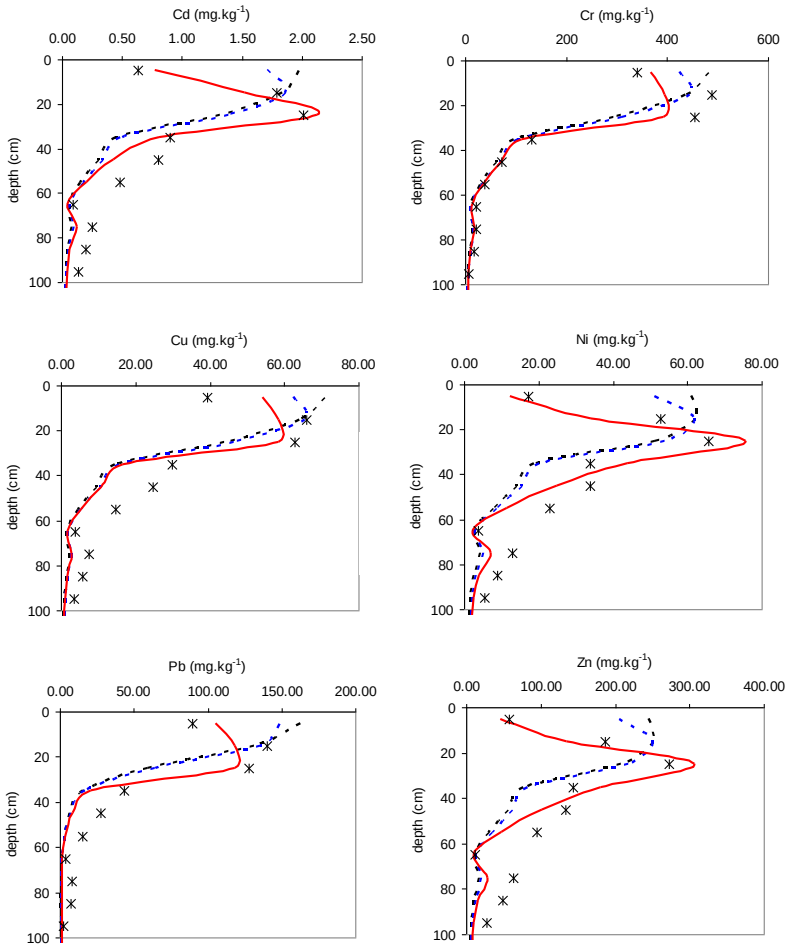
Validatie van het reactieve transportmodel met historische berekeningen

De Figuren 14 en 15 laten de ontwikkeling van de gesimuleerde profielen van de elementgehalten zien voor de tijdstippen t=50 jaar (einde gebruik als vloeiveld), t=70 jaar (einde gebruik als grasland) en t=80 jaar (de situatie eind 2009). De gesimuleerde waarden voor t=80 jaar kunnen vergeleken worden met de gemeten reactieve gehalten van de elementen. Uit de figuur blijkt dat het concentratieverloop van de elementgehalten in het ongestoorde profiel redelijk tot goed voorspeld worden. De concentraties Cu en Pb, elementen die sterk binden aan organische stof, zijn met het model iets overschat voor de toplaag van het profiel terwijl de concentraties daar direct onder iets onderschat zijn. Dit wijst op enige onderschatting van het transport van deze stoffen, dit terwijl de concentraties Pb in oplossing juist overschat zijn wat zou leiden tot een overschatting van het transport. Naast transport van opgelost Pb speelt transport van colloïdaal Pb mogelijk een rol. De gesimuleerde gehalten Cr, een element dat ook sterk bindt aan organische stof, komen echter zeer goed overeen met de

gemeten gehalten. De sterke verandering in het concentratieprofiel als gevolg van de verzuring wordt door het model goed gesimuleerd. De lage gehalten in de toplaag van 0-20 cm –mv, als gevolg van de sterk verhoogde uitspoeling, en de in de bodem direct daaronder verhoogde gehalten als gevolg van inspoeling, worden door het model accuraat berekend. De iets verhoogde concentraties onderin het profiel (vanaf 80 cm –mv) worden niet gesimuleerd door het model, deze verhoging in de gehalten zijn mogelijk een gevolg van verstoring van het profiel.



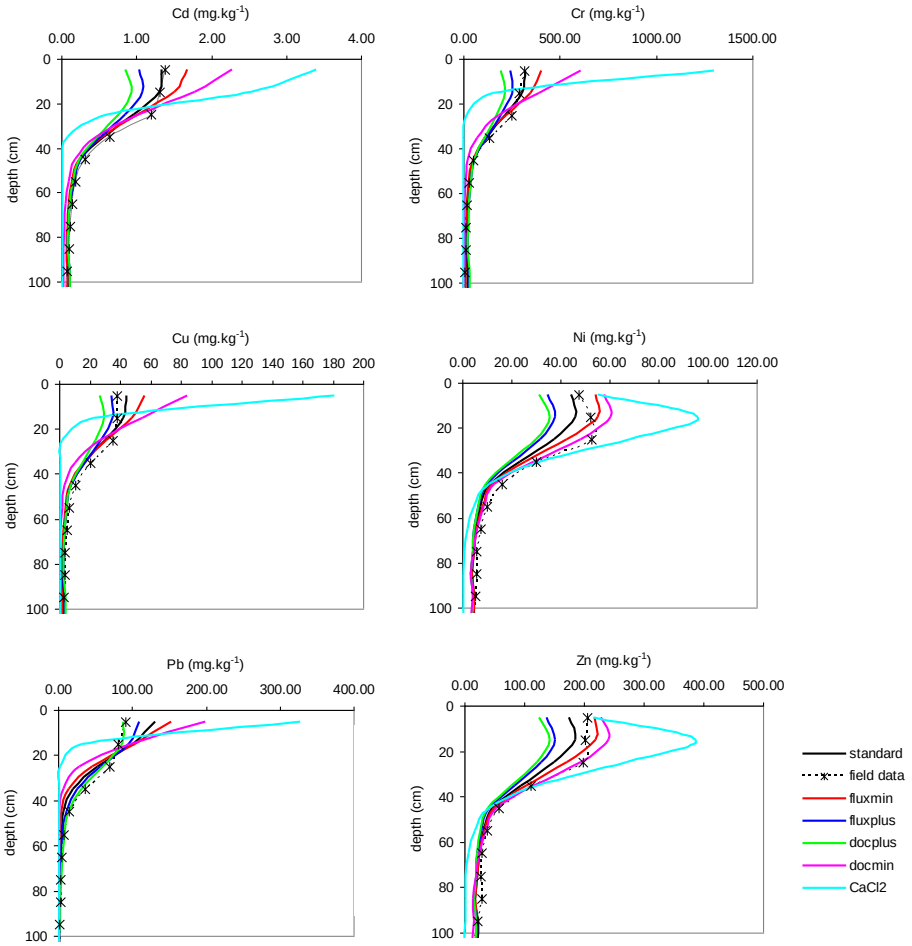
Figuur 14: Ontwikkeling van het gesimuleerde profiel van reactieve elementgehalten in het ongestoorde profiel van het Noorderbos en vergelijking met gemeten gehalten.



Figuur 15: Ontwikkeling van het gesimuleerde profiel van reactieve elementgehalten in het verzuurde profiel van het Noorderbos en vergelijking met gemeten gehalten

Voor de simulatie van de profielen moesten nogal wat aannames gedaan worden en zijn ook verschillende vereenvoudigingen toegepast. Zo is de vracht van de metalen geschat met de hoeveelheid die aanwezig was in het profiel (minus een achtergrondgehalte) op basis van het reactieve metaalgehalte. Een vereenvoudiging is het rekenen met een stationaire waterflux. Waarbij variatie in de hydrologie niet meegenomen is. De resultaten uit Paragraaf 3.1.2 laten echter zien dat dit geen effect heeft op de berekening van het transport van reactieve stoffen. Een andere versimpeling is het gebruik van de in 2009 gemeten organische stofgehalten voor de periode dat het gebied in gebruik was als vloeiveld. De hoge concentraties organische stof in het profiel zijn echter het gevolg van de bevloeiing. Schattingen van de waterflux en de DOC concentraties, met name in de periode dat het gebied werd gebruikt als vloeiveld zijn behoorlijk onzeker. De goede overeenkomst tussen modelresultaten en metingen berust daarom deels op toeval. De combinatie van de goede voorspelling van het geochemisch model, de goede voorspelling van de profielen en de goede simulatie van de scherpe verandering in het profiel als gevolg van de opgelegde verzuring geven echter vertrouwen in de voorspellingen op veldschaal indien de gehalten van reactieve (metaalbindende) gehalten (organische stof, oxiden, klei), de pH en DOC bekend zijn. Om een indruk te krijgen van de gevoeligheid voor variatie in de meest onzekere

modelinputs zijn berekeningen uitgevoerd waarin de invoer van de waterflux met 25% en de DOC concentratie met 50% zijn gevarieerd rond de nominale waarde. Daarnaast zijn berekeningen uitgevoerd met de concentraties DOC zoals gemeten in $CaCl_2$ extracten. Figuur 16 laat de resultaten hiervan zien.



Figuur 16: Gevoeligheid van het model voor variatie in modelinputs voor het niet verzuurde profiel

2.4.5 Discussie en conclusies toetsing model in veldsituatie

De resultaten laten zien dat het model voornamelijk gevoelig is voor variatie in de input voor de concentraties bovenin het profiel. Bij een te lage waterflux is ook de concentratie onderin het profiel gevoelig en worden de concentraties onderschat. De gekozen inputs lijken echter een zeer redelijke schatting al is het mogelijk dat een combinatie van bijvoorbeeld een lagere waterflux in combinatie met een hogere DOC concentratie in even goede voorspellingen resulteert. De berekeningen met de DOC concentraties gemeten in het uitgeslingerde bodemvocht geven veel betere resultaten dan de berekeningen met de DOC concentraties uit de $CaCl_2$ extracten, die leiden tot een sterke onderschatting van het transport van de metalen met name voor de sterk aan organische stof bindende metalen zoals Cr, Cu en Pb.

Een beperking van de validatie is het feit dat met reactieve gehalten gerekend is. De totaalconcentraties liggen voor alle elementen hoger dan de reactieve gehalten. Een deel van de opgebrachte hoeveelheid was op het moment van toedienen of na verloop van tijd niet extraheerbaar met 0.43 M HNO_3. Dit kan zowel het gevolg zijn van colloïdaal transport en/of gedeeltelijke immobilisatie van deze stoffen. Deze processen zijn in de modellen niet meegenomen, voor het berekenen van de vracht is daarom alleen gerekend met de 0.43 M HNO_3 extraheerbare voorraad. Voor sommige elementen kunnen de verschillen tussen de totaalgehalten en reactieve gehalten aanzienlijk zijn. In het geval van chroom is het totaalgehalte zelfs een veelvoud van het reactieve gehalte.

2.4.6 Referenties

(1) De Haan, F.A.M., *De bodem als afvalverwerkend systeem.* Tijdschrift Koninklijke Nederlandse Heidemij 1972, 83, 305-316.

(2) Beek, J.; Harmsen, K. *Vloeivelden van Tilburg. Verwijdering van fosfaten en zware metalen uit rioolwater en accumulatie van deze componenten in de bodem;* Laboratorium voor Landbouwscheikunde Landbouwhogeschool: Wageningen, 1977.

(3) Muijs, B.; Groenenberg, J.E.; Hendriks, W.; Aben, R.; Verheggen, A. *Noorderbos Tilburg Bosaanleg op verontreinigde grond*. Eindrapportage SV-005; SKB: Gouda, 2002.

(4) Groenenberg, J.E.; Bouwman, L.; Kools, S.; Bloem, J.; Hendriks, W. *Vervolgonderzoek Ecologische risico's Noorderbos, rapportage fase 1*. ; Alterra, Alterra-rapport 1413: Wageningen 2007; p 45 blz.

(5) Groenenberg, J.E.; Bloem, J.; Faber, J.; Dijcker, R. *Vervolgonderzoek ecologische risico's Noorderbos. Chemische en biologische beschikbaarheid van chroom Rapportage fase 2;* Alterra, Alterra-rapport 1998: Wageningen, 2009; p 47.

(6) Koopmans, G.F.; Groenenberg, J.E., *Effects of soil oven-drying on concentrations and speciation of trace metals and dissolved organic matter in soil solution extracts of sandy soils*. Accepted for publication in Geoderma 2010.

(7) Van Zomeren, A.; Comans, R.N.J., *Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid ratch procedure.* Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 6755-6761.

(8) Dijkstra, J.J.; Meeussen, J.C.L.; Comans, R.N.J., *Evaluation of a generic multisurface sorption model for inorganic soil contaminants*. Environ. Sci. Technol. 2009, 43, 6196-6201.

(9) Amery, F. *Complexation of copper with dissolved organic matter in soil solution: relationship with organic matter characteristics and effects on mobility of copper in the soil profile.* PhD thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, 2010.

(10) Groenenberg, J.E.; Bril, J.; Ma, W.C.; Harmsen, J.; van den Toorn, A. *Risico-analyse*

van met chroom, arseen en zware metalen verontreinigde vloeivelden 'Zandleij' Tilburg: *Ecotoxicologisch en bodemchemisch onderzoek; 512.2; DLO-Staring Centrum Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC-DLO)*: Wageningen; Netherlands, 1999; p 94.

(11) Bonten, L.T.C.; Groenenberg, J.E.; Weng, L.; van Riemsdijk, W.H., *Use of speciation and complexation models to estimate heavy metal sorption in soils.* Geoderma 2008, 146, 303-310.

(12) Groenenberg, J.E., Dijkstra, J.J., Comans, R.N.J. (2013). *Mobility of metals in a sandy soil of a former wastewater infiltration field: a comparative field study and evaluation of a multisurface reactive transport model. In preparation.*

3

Keuzes en onzekerheden bodemchemie en hydrologie

3.1 Niet-stationaire en preferente waterstroming in het reactief transportmodel

3.1.1 Inleiding

Voor de berekeningen die uitgevoerd zijn ter onderbouwing van emissie-eisen voor Bouwstoffen en grote bodemtoepassingen (GBT) in het Besluit Bodemkwaliteit (Verschoor e.a., 2006), is gebruik gemaakt van twee verschillende modellen om het reactief transport van de verschillende uitgeloogde stoffen in de bodem te berekenen. In de eerste plaats is het model PEARL/SWAP gebruikt, dat een gedetailleerde beschrijving van waterstroming in de bovengrond (niet-stationair, onverzadigd) koppelt aan een relatief eenvoudige beschrijving van chemische processen (lineaire adsorptie op basis van een empirische adsorptiecoëfficiënt, Kd). Daarnaast is een model opgezet in ORCHESTRA waarin een eenvoudige beschrijving van waterstroming (stationair) wordt gecombineerd met gedetailleerde beschrijving van geochemische processen (niet lineair, multi-component adsorptie). Het doel van dit deel van het onderzoek is om een schatting te maken van de gevoeligheid van de modeluitkomsten voor:

1. het gedetailleerd beschrijven van zowel chemie als (niet-stationaire) waterstroming
2. het in beschouwing nemen van preferente waterstroming.

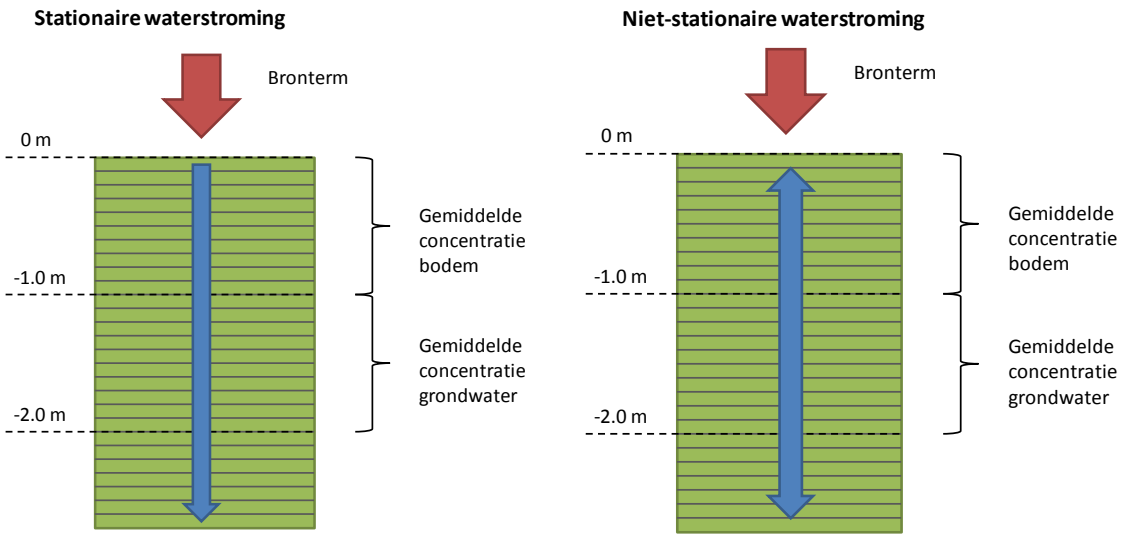
Voor het gedetailleerd beschrijven van zowel chemie als niet-stationaire waterstroming is het niet noodzakelijk gebleken om de genoemde modellen fysiek te integreren. Waterstromingsgegevens kunnen namelijk apart door het model PEARL/SWAP worden gegenereerd en daarna door ORCHESTRA als input worden gebruikt om stoftransport in combinatie met multi-component chemie te berekenen.

Bij de afleiding van de emissie-eisen voor bouwstoffen zijn alle modelberekeningen uitgevoerd onder aanname van chemische en fysische homogeniteit van de bodem en dus uitgaand van homogeen watertransport. In werkelijkheid zal waterstroming, afhankelijk van grondsoort, echter in meer of mindere mate heterogeen zijn. Water zal zich, met name in de onverzadigde zone, langs preferente kanalen naar ondergrond bewegen (Flury e.a., 1994). Het is niet mogelijk om dit proces, in generieke zin, nauwkeurig te kwantificeren, maar het is wel mogelijk om een schatting te maken van de orde grootte van effecten daarvan op modeluitkomsten. Voor deze evaluatie worden hier twee modelconcepten voor implementatie van preferente stroming in de ORCHESTRA- modelopzet voor uitloging en transport van stoffen uit bouwstoffen met elkaar vergeleken.

3.1.2 Modelopzet reactief transport

Evaluatie van het effect van niet-stationaire stroming

Voor het evalueren van het effect van niet stationaire waterstroming zijn twee modelberekeningen met elkaar vergeleken. In de eerste plaats zijn berekeningen uitgevoerd conform de oorspronkelijke modelberekeningen met stationaire waterstroming zoals gerapporteerd in Verschoor e.a., 2006. Om een goede vergelijking mogelijk te maken is aanvullend ten opzichte van de oorspronkelijke berekening het vochtgehalte in het profiel iets lager ingesteld, zodat het exact gelijk was aan dat in de berekening met variërende waterstroming. In de berekening met variërende waterstroming is het vochtgehalte en de waterfluxen door PEARL/SWAP berekend op basis van een gemiddeld neerslagjaar (Verschoor et al., 2006); de berekening met variërende waterstroming is uitgevoerd voor een periode van 100 jaar. De opzet van beide modellen voor wat betreft ruimtelijke discretisatie is gelijk (Figuur 17).



Figuur 17: Modelopzet A: Stationaire waterstroming, B: Dynamische waterstroming. De "eindpunten" van de berekening zijn aangegeven: 0 tot -1m (onverzadigde zone): de gemiddelde concentratie in de vaste fase na 100 jaar; -1 tot -2 m (verzadigde zone): hoogste gemiddelde concentratie in oplossing binnen 100 jaar.

Voor het model met dynamische waterstroming wordt per dag de waterflux opgegeven. Deze grootte van de waterflux varieert hierbij door het jaar, en kan in drogere perioden zelfs van richting veranderen als water door verdamping richting het bodemoppervlak stroomt. Effectief levert deze wisselende stromingsrichting extra dispersie op.

Evaluatie van het effect van preferente waterstroming

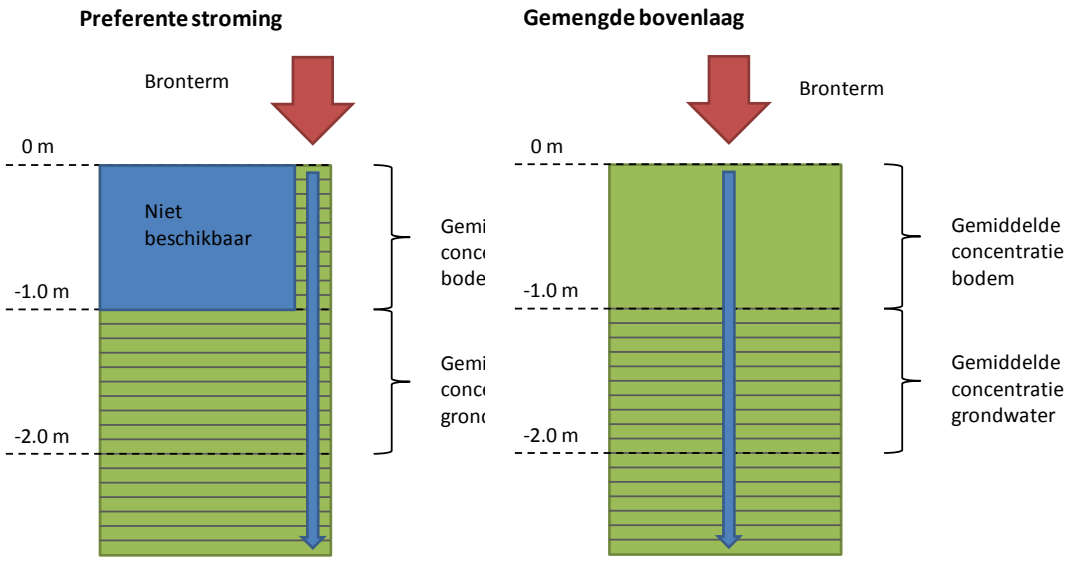
In de modelberekeningen van Verschoor e.a. (2006) is uitgegaan van homogene waterstroming, dat wil zeggen waterstroming die overal in het horizontale vlak gelijk is. Dit zou te verwachten zijn in een ideale situatie, volkomen vlakke bodem met homogene waterdoorlatendheid. In het veld treedt echter vaak voorkeursstroming op. Door horizontale variatie in waterdoorlatendheid van de bodem zal water de neiging hebben om preferent door zones met hogere doorlatendheid te stromen. In de rest van de bodem stroomt dan juist minder water. Voorbeelden van routes met grotere waterdoorlatendheid zijn scheuren in kleigrond, maar ook gangen van bodemdieren, of zones met grovere bodemdeeltjes. Het effect van preferente waterstroming is dat een belangrijk deel van het water een veel grotere dan gemiddelde snelheid door de bodem stroomt, en bovendien dat dit water maar met een deel van de chemische reactiviteit van de bodem in contact komt.

Om het effect van preferente waterstroming te evalueren is uitgegaan van het model voor stationaire waterstroming in Figuur 17 (vanwege het zeer geringe verschil in uitkomsten tussen het stationaire en dynamische model; zie resultaten Paragraaf 3.1.3). De bovengrond is nu echter opgedeeld in een deel waardoor wel waterstroming plaatsvindt (20%), en een deel waarin geen waterstroming plaatsvindt (80%) (Figuur 18). Hierdoor neemt de stroomsnelheid in het mobiele deel met een factor vijf toe en verloopt transport van stoffen hierdoor aanzienlijk sneller. Een tweede effect van deze aanpak is dat het deel van de bodem waardoor geen waterstroming plaatsvindt ook niet beschikbaar is voor chemische interacties. Hierdoor is de effectieve reactiviteit (d.w.z. de capaciteit om uitgeloogde stoffen te binden) van de bodem een fractie is van de totale reactiviteit. In geval van waterstroming door sterk heterogene bodem (b.v. gescheurde kleigrond), is het goed voorstelbaar dat het water over kortere tijdschalen slechts in contact komt met een klein deel van de totale bodem en kan dit een realistische aanname zijn.

Het hierboven beschreven "dual porosity" concept, met een strikte opdeling in een wel en een niet beschikbaar deel van de bodem zonder uitwisseling, is echter niet vanzelfsprekend het meest geschikte voor het beschrijven van de processen over langere tijdsperiode. Door diffusie, verandering van stromingsroutes en bioturbatie is het aannemelijk dat in de loop van de tijd een steeds groter deel van de bodemreactiviteit beschikbaar zal zijn voor interacties met opgeloste stoffen.

Een alternatieve modelbenadering waarbij wél de gehele reactiviteit van de bodem meedoet, is het volledig gemengd veronderstellen van de bovengrond (Figuur 18). Naast het zo in beschouwing nemen van de volledige reactiviteit van de bodem leidt deze numerieke aanpak ook tot een grote verticale dispersie, omdat stoffen die deze laag van boven in komen, zich meteen gelijkmatig over deze hele laag verspreiden. De gemiddelde snelheid van het watertransport door deze gemengde laag is gelijk aan die in het oorspronkelijke scenario van homogeen watertransport. Deze aanpak simuleert echter het verschijnsel dat infiltrerend water en daarin opgeloste stoffen zich niet met

homogene snelheid door de bodem bewegen, vanwege de heterogeniteit in de doorlatendheid van de bodem.

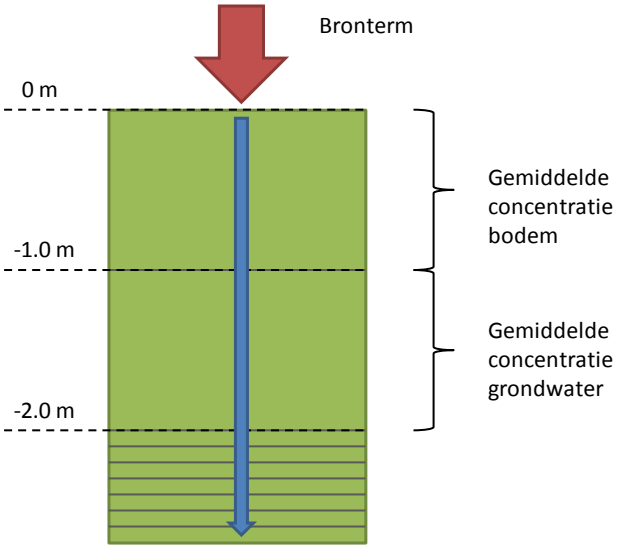


Figuur 18: Modelopzet preferente stroming. A: Fractie bovengrond beschikbaar voor transport, B: Volledig gemende bovengrond met veel dispersie

Deze twee gekozen modelvarianten voor preferente stroming kunnen worden gezien als uitersten. Een daartussen liggende benadering zou een “dual porosity” variant zijn waarbij wél massa-overdracht tussen de stagnante en mobiele zone van de bodem kan plaatsvinden. Echter, de uitkomsten van een dergelijke benadering zouden liggen tussen die van de twee geselecteerde modelvarianten (Fig. 18A en 18B). Verder zouden hiervoor extra massa-overdrachtsfuncties en -parameters nodig zijn, die in de praktijk lastig te kwantificeren zijn en waarvoor dan ook geen generieke representatieve waarden beschikbaar zijn voor verschillende bodemtypen. Om deze redenen is een “dual porosity” variant mét massa overdracht verder niet geëvalueerd in dit onderzoek.

In de modelberekeningen die zijn gebruikt bij de afleiding van de emissie-eisen voor bouwstoffen werden in de ondergrond de gemiddelde concentraties tussen -1 en -2 m berekend door de opgeloste concentraties in 10 laagjes expliciet te mengen. Een alternatief dat vrijwel dezelfde resultaten oplevert, temeer omdat de bodemeigenschappen tussen 1 en 2 meter diepte in de STONE gegevens vrijwel onveranderlijk zijn, is om deze 10 laagjes in het model samen te voegen tot één laag waarin dan automatisch gemiddelde concentraties worden berekend (Figuur 19). Het voordeel van deze benadering is dat dit numeriek eenvoudiger is en minder computertijd vraagt. Dit maakt het beter mogelijk om het model in te zetten voor meervoudige berekeningen en dus voor het uitvoeren van een statistische onzekerheidsanalyse.

Gemengde bovenlaag en onderlaag

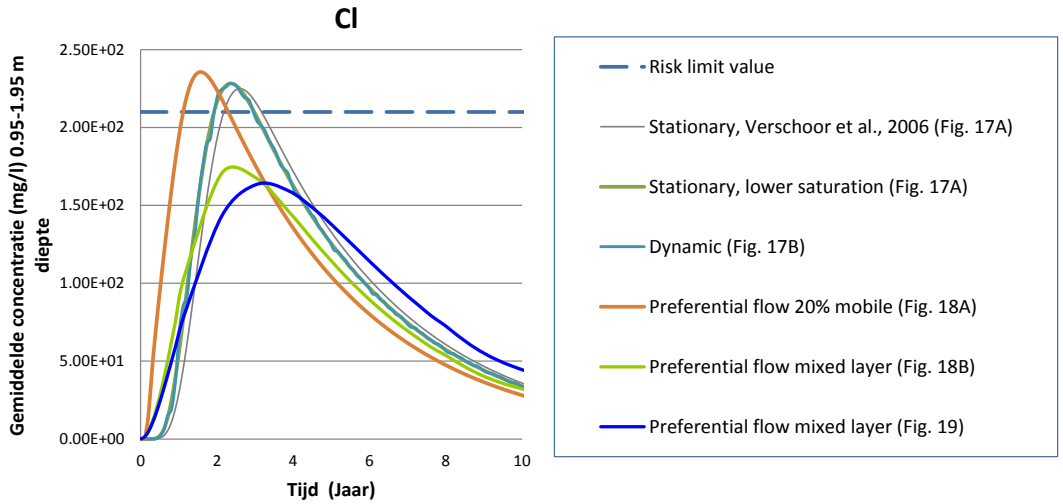


Figuur 19: Modelopzet voor impliciet mengen van concentraties in de bovengrond en ook in de ondergrond

3.1.3 Resultaten

Met de hierboven beschreven modelvarianten voor stationair/homogene (Fig. 17A), dynamisch/homogene (Fig. 17B), en de twee varianten voor preferente waterstroming (Fig. 18A en 2B) is voor een aantal stoffen de gemiddelde concentratie in het grondwater op een diepte van -1 tot -2 meter als functie van de tijd berekend. Hierbij zijn enkele representanten van drie relevante stofgroepen onderscheiden. Chloride (Cl) is als voorbeeld genomen voor een niet reactieve stof, waarvan de concentraties alleen door de bronterm en waterstroming worden bepaald. Arseen (As) is een voorbeeld van stof die zeer sterk wordt vastgelegd en hierdoor nauwelijks met het grondwater meebeweegt. Maximale emissiewaarden van deze groep stoffen worden hierdoor niet bepaald door de concentraties na doorbraak in het grondwater maar door de mate van ophoping in de bovengrond. Koper (Cu) en nikkel (Ni) zijn voorbeelden van de matig mobiele stoffen die uiteindelijk kunnen doorbreken in concentraties boven de MTT-waarde voor grondwater (zie Verschoor e.a., 2006).

Effect van verschillende modelbenaderingen op gedrag van niet reactieve stoffen
Het effect van de verschillende modelbenaderingen wordt allereerst geëvalueerd voor chloride, waarvan het transportgedrag, vanwege de verwaarloosbare chemische interacties met de vaste fase van de bodem, vrijwel uitsluitend wordt bepaald door fysische factoren. Door afwezigheid van chemische retardatie is doorbraak in het grondwater relatief snel en vindt deze volgens de verschillende modelvarianten plaats binnen enkele jaren (Figuur 4).



Figuur 20: Gemiddelde concentraties van Cl in het grondwater tussen -1 en -2 m, als functie van de tijd zoals berekend met de verschillende modelvarianten. Het oorspronkelijke bouwstoffenscenario uit Verschoor et al. (*1*) is weergegeven als dunne grijze lijn. De modelcurven van het oorspronkelijke scenario met iets lager watergehalte (Fig. 17A) en de dynamische waterstroming (Fig. 17B) liggen nagenoeg over elkaar heen. De weergegeven risicogrens is de Maximaal Toelaatbare Toevoeging (MTT) voor grondwater. Let op de tijdschaal van slechts 10 jaar.

De berekening van het effect van dynamische waterstroming is gebaseerd op een per dag variërende watersnelheid welke door het externe model PEARL/SWAP is berekend. Gedurende droge perioden kan het water in dit geval zelfs omhoog stromen. Deze wisselende stromingsrichting levert extra dispersie op, die in Figuur 20 waarneembaar is in een iets meer onregelmatige doorbraakcurve. Het effect is echter zeer klein en nauwelijks te onderscheiden van de oorspronkelijke berekening; de modelcurven van het oorspronkelijke scenario met iets lager watergehalte (Fig. 17A) en de dynamische waterstroming (Fig. 17B) zijn op het oog nauwelijks van elkaar te onderscheiden. Dit komt vooral omdat het hier om berekende concentraties gaat die gemiddeld zijn over een diepte van -1 tot -2 m. Korte termijn fluctuaties worden hierdoor sterk gedempt. Dit resultaat laat zien dat het in beschouwing nemen van niet-stationaire waterstroming geen significant effect heeft op doorbraakcurven van niet-reactieve stoffen.

Het effect van preferente waterstroming op het transportgedrag van chloride is allereerst gesimuleerd met de modelvariant waarin de bovengrond is verdeeld in een mobiele en een stagnante zone, waarbij alleen door het mobiele deel (20% van het volume) water stroomt (Figuur 18A). Figuur 20 toont het effect hiervan op de berekende doorbraak van Cl; door de grotere watersnelheid vindt doorbraak van Cl aanzienlijk sneller plaats dan in het homogene geval. De maximale concentratie die in het grondwater wordt berekend verandert nauwelijks. In deze aanpak doet echter een deel van de bovengrond blijvend niet mee aan chemische interacties met opgeloste stoffen, ook niet na langere tijd. Voor niet-reactieve stoffen als Cl is dit niet belangrijk.

Als alternatief is de gehele bovengrond als een goed gemengde laag beschouwd (Figuur 18B). In deze modelvariant is vanaf het begin de hele chemische reactiviteit van de bodem beschikbaar voor vastleggingsreacties, maar treedt een grote verticale dispersie op. In Figuur 20 is te zien dat ook hier vervroegde doorbraak optreedt, maar dat de

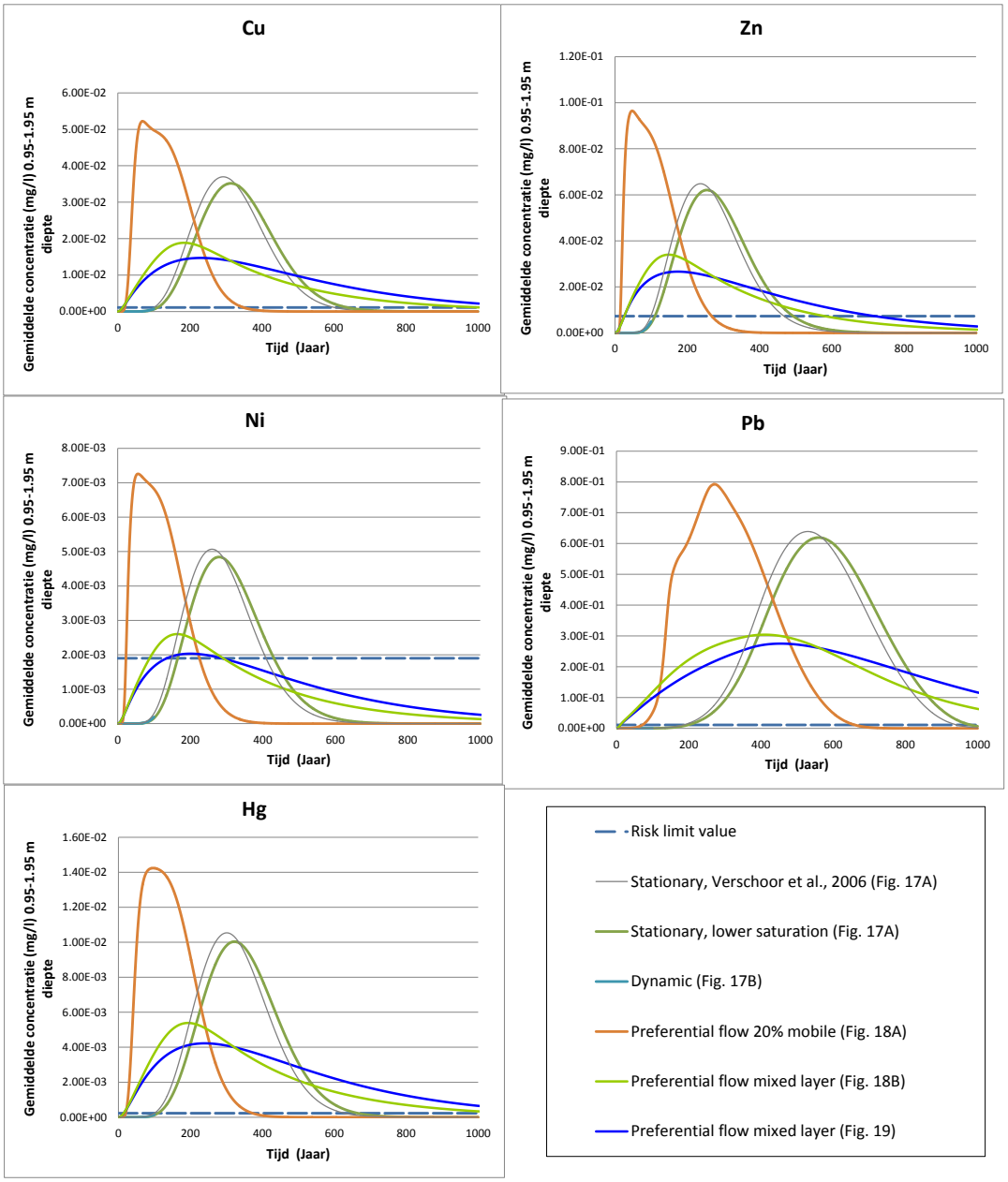
maximale concentraties iets meer worden uitgesmeerd over de tijd ten opzichte van het expliciete preferente stromingsmodel. Het eveneens volledig mengen van de ondergrond (Figuur 19) blijkt zoals verwacht weinig invloed te hebben op de berekende Cl concentraties.

Effect van verschillende modelbenaderingen op gedrag van matig reactieve stoffen

Voor de matig reactieve stoffen is het effect van dynamische waterstroming op doorbraaktijd en concentraties binnen het berekende tijdraam van 100 jaar eveneens zeer klein. Figuur 21 illustreert dat de doorbraakcurven berekend met het model voor dynamische waterstroming vrijwel overlappen met die van het stationaire stromingsmodel. Ongevoeligheid voor de wijze waarop de waterstroming wordt gerepresenteerd is eerder geconstateerd voor matig mobiele stoffen in het geval deze door lineaire adsorptie (Kd) worden beschreven (Verschoor et al., 2007; Figuur 4.6). Bij niet-lineaire adsorptie is de ongevoeligheid nog sterker, doordat niet-lineaire adsorptieprocessen het afvlakken van concentratie gradiënten als gevolg van extra dispersie door niet-stationaire waterstroming tegengaan.

Effectief betekent dit dat het effect van dynamische waterstroming de modelresultaten niet significant verandert en dus verwaarloosd kan worden.

Het effect van preferente waterstroming op de doorbraak van matig reactieve stoffen is duidelijk van betekenis (Figuur 21). Dit komt vooral omdat een deel van het water nu verondersteld wordt sneller te stromen dan gemiddeld. Hierdoor breken maximale concentraties al binnen veel kortere tijd in de ondergrond door.



Figuur 21: Gemiddelde concentraties van Cu, Zn, Ni, Pb en Hg in grondwater zoals berekend met de verschillende modelvarianten voor een rekentijd tot 1000 jaar. De modelcurven van het oorspronkelijke bouwstoffenscenario met iets lager watergehalte (Fig. 17A) en de dynamische waterstroming (niet-stationair, Fig. 17B) liggen vrijwel over elkaar heen. De weergegeven risicogrens is de Maximaal Toelaatbare Toevoeging (MTT) voor grondwater.

De twee verschillende manieren om preferente stroming numeriek te implementeren (zie Fig. 18A en 18B) leiden beide tot een sterk vervroegde doorbraak ten opzichte van het oorspronkelijke model zonder preferente flow (Fig. 17A). Het modelscenario met expliciete preferente flow (Figuur 18A) leidt tot snelle doorbraak van hoge maximale concentraties, omdat in deze variant slechts een klein deel (20%) van de bodem beschikbaar is voor transport en chemische reacties. Het volledig mengen van de bovengrond (Fig. 18B) leidt tot maximale concentraties die weliswaar lager zijn dan die uit het oorspronkelijke scenario (Fig. 17B), maar eerder doorbreken en langer

aanhouden. Het eveneens volledig mengen van de ondergrond (Figuur 19) blijkt hierop van weinig invloed te zijn.

De piekconcentraties van het model met gemengde bovengrond, met volledige reactiviteit (Fig. 18B), zijn lager dan die van het oorspronkelijke model met stationaire waterstroming. Echter, voor Cu, Ni, Zn breken hogere concentraties nu ruim binnen 100 jaar door, terwijl in de oorspronkelijke berekeningen doorbraak pas ruim na deze periode werden verwacht. Rekening houdend met preferente stroming worden dan binnen de periode van 100 jaar grote overschrijdingen van de MTT grondwater berekend. Als echter gekeken wordt naar de maximale hoogte van de berekende concentraties over een periode tot 1000 jaar (zie Bijlage 10 in Verschoor e.a., 2006) valt op dat de verschillende modelvarianten vergelijkbare (binnen ca. een factor 2) maximale concentraties voorspellen. Dit illustreert dat voor deze stoffen vooral het tijdstip van doorbraak, en niet de maximale concentratie, gevoelig is voor de verschillende hydrologische modelvarianten.

Effect van verschillende modelbenaderingen op gedrag van sterk bindende stoffen.
De effecten van verschillende modelbenaderingen op het berekende gedrag van sterk reactieve stoffen, zoals As en V, kan kort worden samengevat. Feitelijk gaat het hier om stoffen die sterk aan minerale/anorganische oppervlakken binden, zoals ijzer- en aluminium(hydr)oxiden. Deze stoffen zijn in het model zeer immobiel, omdat deze minerale oppervlakken in het model uitsluitend met de vaste bodemmatrix zijn geassocieerd. Deze stoffen binden zo sterk aan de vaste fase van de bodem dat er onafhankelijk van de gevolgde modelaanpak binnen 1000 jaar geen doorbraak wordt voorspeld. Voor deze stoffen geldt dus dat deze effectief volledig aan de vaste fase worden gebonden, en hierdoor niet binnen 1000 jaar naar het grondwater uitspoelen. Doordat in de oorspronkelijke berekeningen het maatgevende criterium voor deze stoffen de gemiddelde concentratie over de bovenste laag van 1 m was, levert het volledig mengen van de deze bovenste laag in het model, waarbij deze menging al impliciet gebeurt (zie Fig. 18B), geen verschil op met de eerdere berekeningen.

3.1.4 Conclusies en aanbevelingen niet-stationaire en preferente stroming

Uit de resultaten van de berekeningen met de verschillende modelvarianten voor stationaire, dynamische en preferente waterstroming, kunnen de volgende conclusies worden getrokken ten aanzien van effecten op het tijdstip en de hoogte van de doorbraakcurven van stoffen in het grondwater en/of de concentraties in de bovenste meter van de vaste bodem. Het is van belang om hierbij op te merken dat het al dan niet optreden en de omvang van deze effecten samenhangen met de bronterm, bodem-opbouw en -schematisatie en de gekozen eindpunten (MTT-bodem en -grondwater na 100 jaar en gemiddeld over een diepte van 1 meter) zoals vastgesteld in Verschoor et al. (2006).

- Het expliciet meenemen van dynamische waterstroming heeft geen significant effect op berekende doorbraaktijden en opgeloste concentraties; dit geldt voor zowel reactieve als niet-reactieve stoffen.

- Het optreden van voorkeursstroming heeft wel een groot effect op berekende doorbraaktijden, met name op het tijdstip van maximale doorbraak dat bij voorkeursstroming veel eerder komt. Voor de groep matig mobiele stoffen, die met de oorspronkelijke modelaanpak pas na 100 jaar doorbraken, betekent dit dat bij voorkeursstroming significante doorbraak in veel gevallen al binnen 100 jaar op kan treden, met vergelijkbare maximale concentraties als berekend zonder voorkeursstroming.
- Het optreden en de mate van voorkeursstroming heeft maar beperkt effect op de hoogte (maximale concentraties) van de doorbraakcurven. De modeluitkomsten zijn dus niet erg gevoelig voor onzekerheden in de mate van voorkeursstroming. Het maakt hierbij ook niet veel verschil of voorkeursstroming in het model door opsplitsing in een mobiel en stagnant deel van de bodem, of door het aannemen van een goed gemengde bovenlaag wordt gerepresenteerd. De variant met gemengde laag bovengrond is echter beter te verantwoorden, omdat door diffusie, verandering van stromingsroutes en bioturbatie op langere tijdschalen menging optreedt. Bovendien is reactief transport in een gemengde laag numeriek eenvoudiger.
- Het al dan niet doorbreken binnen 100 jaar werkt door op de berekening van maximale emissiewaarden voor de matig-mobiele stoffen en is gevoelig voor specifieke modelparameters (zie Verschoor e.a., 2006). Het meenemen van voorkeursstroming verlaagt deze gevoeligheid, maar zou voor de matig-mobiele stoffen die oorspronkelijk pas na 100 jaar doorbraken leiden tot strengere emissie-eisen[7].
- Voor stoffen die zeer sterk vastgelegd worden in de bodem zijn er geen relevante effecten van dynamische en preferente waterstroming. Voor deze stoffen treedt geen doorbraak op in het grondwater en blijven de gemiddelde concentraties in de bovenste meter van de vaste bodem, die maatgevend zijn voor de maximale emissie-waarden van deze categorie, onveranderd.

3.1.5 Referenties

(1) Verschoor, A.J., Lijzen, J.P.A., van den Broek, H.H., Cleven, R.F.M.J., Comans, R.N.J., Dijkstra, J.J. en Vermij, P.H.M. (2006*) Kritische emissiewaarden voor bouwstoffen. Milieuhygiënische onderbouwing en consequenties voor bouwmaterialen. RIVM* rapport 711701043/2006.

(2) Van Dam, J. *Field scale water flow and solute transport. SWAP model concepts, parameter estimation and case studies*. PhD Thesis, Wageningen Agricultural University, 2000.

(3) *ORCHESTRA: An Object-Oriented Framework for Implementing Chemical Equilibrium Models.* Johannes C. L. Meeussen, (2003) Environmental Science & Technology 37 (6) 1175-1182.

7 Deze aanpak komt tegemoet aan een eerdere suggestie vanuit de TCB om, gegeven de genoemde onzekerheden, de emissiewaarden van matig-mobiele stoffen te baseren op de piek van de doorbraakcurve (= maximaal MTT-grondwater), ongeacht of deze binnen 100 jaar valt.

(4) Flury, M., Fluhler, H., Jur, W.A., Leuenberger, J., *The susceptibility of soils to preferential flow of water: a field study*. Water Resources Research, 1994 (30) 7:1945-1954.

3.2 Brandbreedte chemische bodemeigenschappen

Door RIVM in samenwerking met Alterra zijn bandbreedten vastgesteld voor de belangrijkste bodemparameters die in de modellering gebruikt worden op basis van de BIS/STONE- database voor zandgrond, kleigrond, lössgrond en veengrond. Bijlage A bevat de statistische gegevens (10 en 90 percentielwaarde, mediane waarde, minimale en maximale waarde) van bodemparameters als functie van de diepte. Het betreft de parameters humusgehalte (%), lutumgehalte (% < um), extraheerbaar ijzer(hydr)oxide en aluminiumoxide (zowel afzonderlijk als gecombineerd per bodem), DOC (mg/l), droge bulkdichtheid (kg/dm3) en de pH (pH-KCl).

3.3 Gevoeligheid voor onzekerheden in chemische bodemeigenschappen

3.3.1 Inleiding

Het doel van dit onderdeel van het onderzoek is het verkrijgen van meer inzicht in de gevoeligheid van de modelberekeningen voor variatie in enkele belangrijke geselecteerde chemische bodemeigenschappen die als inputparameters worden gebruikt. Deze gevoeligheid wordt getoetst door het uitvoeren van een aantal berekeningen waarbij deze parameters worden gevarieerd binnen de bandbreedte hiervan die in Paragraaf 3.2 (Bijlage A) is bepaald.

3.3.2 Berekeningen

Opzet
De berekeningen met variatie in chemische bodemeigenschappen zijn uitgevoerd met de fysische uitgangspunten van het reactief transportmodel aangeduid als "Preferential flow mixed layer" (Figuur 19) in Paragraaf 3.1. Dit model gaat uit van een volledig gemengde laag bovengrond (0 tot -1 m), en eveneens een volledig gemengde ondergrond (-1 tot -2 m). In het model wordt rekening gehouden met dispersie als gevolg van preferente flow, waarbij wordt aangenomen dat op de lange termijn 100% van de bodemreactiviteit wordt benut door processen zoals diffusie, verandering van stromingsroutes en bioturbatie. Bovendien is reactief transport in een gemengde laag

numeriek eenvoudiger, hetgeen het uitvoeren van berekeningen met variaties in de chemie sterk bekort. Om de gevoeligheid voor precieze tijdstip van doorbraak te beperken zijn berekeningen uitgevoerd voor een periode van 1000 jaar. De mate van overschrijding van de risicogrens (in dit geval de MTT grondwater) wordt aangegeven voor elk van de rekenscenario's.

Keuze gevarieerde parameters
Het chemische model wordt bepaald door een groot aantal inputparameters zoals onder andere een set chemische reactievergelijkingen en bijbehorende reactieconstanten. Omdat het binnen dit kader niet mogelijk is om de invloed van al deze parameters te evalueren, is hierin een keuze gemaakt. In de berekeningen die ten grondslag lagen aan de emissiewaarden voor Bouwstoffen (*1*) kwam naar voren dat de emissiewaarden voor een grote groep metalen werden bepaald door het beleidsmatig gekozen "eindpunt" van 100 jaar. Het bleek dat de meeste van deze zgn. "matig mobiele metalen" in het grondwater van de zandgrond tussen 1 en 2 meter diepte doorbraken juist rondom 100 jaar, hetgeen bepalend was voor de uiteindelijke berekende emissiewaarde.

Op grond van dit resultaat is de gevoeligheidsanalyse beperkt tot de zandgrond, en wel specifiek voor de groep van matig mobiele stoffen (Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Pb, Ni, Sn en Zn). Voor deze stoffen is vooral de pH en de binding aan vaste en opgeloste organische stof van grote invloed op het transportgedrag in de bodem (zie speciatie figuren in bijlage 11 van Verschoor et al., (*1*)).

Voor stoffen die niet of nauwelijks reactief zijn, zoals chloride en bromide, heeft variatie in chemische bodemeigenschappen niet of nauwelijks effect op berekende doorbraak. De resultaten zullen gelijk zijn aan die getoond zijn in Paragraaf 3.2 over watertransport. Ook voor stoffen die in de zandgrond zeer sterk aan oxideoppervlakken binden, zoals As, Se en V, zal de variatie in chemische eigenschappen weinig effect hebben op berekende doorbraak: zelfs binnen 1000 jaar werd geen enkele doorbraak van deze stoffen in de zandgrond voorspeld (Verschoor et al., 2007 (*1*)). Voor deze stoffen zou daarom ook een relatief beperkte variatie van het oxideoppervlak in zandbodems, dat in de zandgrond ongeveer 30% varieert (p10 en p90, respectievelijk, ten opzichte van de mediaan) geen verschil maken. Aangezien anionen niet worden verondersteld te kunnen binden aan DOC, zal ook het variëren van DOC geen invloed hebben op het adsorptiegedrag van anionen.

Tabel 8: Overzicht gevarieerde inputparameters (DOC = Dissolved Organic Carbon). De variaties van de parameters pH en opgeloste organische stof zijn gekozen op basis van de 10% en 90% percentiel waarden voor zandgronden uit de gegevens van de STONE- database (Bijlage A).

	pH bovengrond	*pH ondergrond*	*DOC bovengrond (mg/l)*	*DOC ondergrond (mg/l)*
Original	4.7	4.9	124	42
High pH (p90)	5.6	5.6	124	42
Low pH (p10)	4.3	4.3	124	42
High DOC (p90)	4.7	4.9	177	57
Low DOC (p10)	4.7	4.9	56	20
Very low DOC	4.7	4.9	24	12

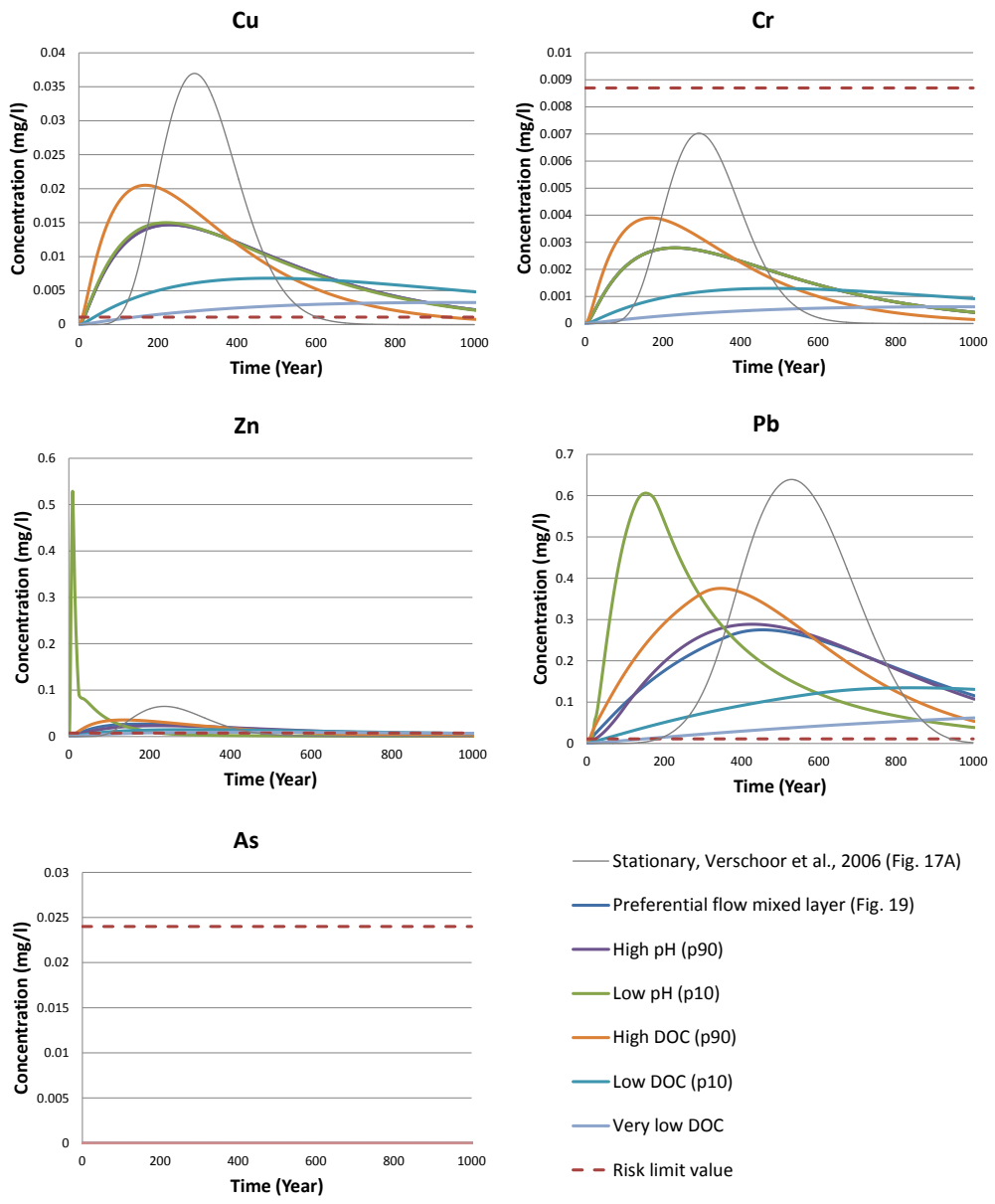
Omdat de "bovengrond" (de bodem tussen 0 en 1 meter diepte) in het mixed-layer model slechts uit één laag bestaat, vertegenwoordigt de waarde in Tabel 8 het gemiddelde van de waarden over deze diepte uit de STONE- database voor de bovengrond. Tussen 1 en 2 meter diepte bevat de STONE-database geen gegevens, daarom is de samenstelling uit de onderste laag (95-105 centimeter diepte) als constante aangenomen tussen 1 en 2 meter diepte. De chemische parameters van het oorspronkelijke bouwstoffenmodel is gebaseerd op de mediane zandgrond uit Verschoor et al. (2007), en niet op basis van de mediane eigenschappen van alle zandgronden uit de gehele STONE-database. Dit maakt echter weinig verschil.

Conform de aannames uit Verschoor et al. (*1*) en Dijkstra (*2*) is aangenomen dat 100% van de opgeloste DOC reactief is, en het bindingsgedrag vertoont van "generiek" humuszuur (Dissolved Humic Acid (DHA)) dat voor 50% uit koolstof bestaat.

Hoewel opgeloste organische stof wordt gevarieerd, is in feite vooral de verhouding tussen opgelost en vaste organische stof van invloed op het bindingsgedrag van metalen. Het is echter niet precies bekend hoe opgeloste en vaste organische stof aan elkaar gecorreleerd zijn, en vooral, wat het verschil in reactiviteit (adsorptievermogen) tussen deze twee fracties is. Omdat het waarschijnlijk is dat de reactiviteit van opgeloste organische stof in schudproeven in werkelijkheid lager is dan 100% (Dijkstra et al., (*3*)), en omdat recente metingen suggereren dat ook de absolute concentraties en reactiviteit van DOC in bodemvocht lager is dan eerder aangenomen, is ook gerekend met een model dat uitgaat van een zeer laag reactief DOC gehalte (ongeveer de helft van de p10 als reactief DOC). Let wel: hierbij verandert de hoeveelheid reactieve vaste organische stof niet mee, dus in het laatste scenario uit Tabel 8 is de verhouding DOC/vaste organische stof werkelijk zeer laag.

3.3.3 Resultaten

Het effect van pH en DOC gehalte op concentraties en doorbraaktijden is te zien in Figuur 22 voor een aantal representatieve "matig mobiele metalen" die verschillend gedrag vertonen, en voor een sterk aan oxiden bindende stof, As.



Figuur 22: Effect van pH en DOC op concentraties en doorbraaktijdstip van de sterk aan organische stof bindende metalen Cu en Cr (waarvoor het uitgangsscenario van Fig 19 vrijwel exact gelijk loopt aan de curven met pH variatie en daardoor niet te onderscheiden is), de minder sterk aan organische stof bindende stoffen Zn en Pb, en sterk aan oxiden bindende stoffen zoals As. De chemische eigenschappen van de modelberekeningen zijn aangegeven in Tabel 8. Ter vergelijking is ook een modelcurve opgenomen op basis van het oorspronkelijke bouwstoffenmodel (Verschoor et al., 2006).

Bij instelling van een hogere pH dan gemiddeld veranderen de berekende curven van sterk aan organische stof bindende metalen zoals koper en chroom niet of nauwelijks. Dit komt omdat zowel bij gemiddelde als hoge pH deze metalen vrijwel volledig aan organische stof geadsorbeerd zijn. De mobiliteit wordt dan volledig bepaald door de verdeling van deze organische stof over vaste en opgeloste fase. Deze verdeling is in het model niet afhankelijk van de pH, maar wordt bepaald door opgegeven concentraties vast en opgeloste organische stof. Voor Cu en Cr is ook bij lage pH de binding kennelijk nog zo sterk dat de berekende curven ook bij lagere pH niet afwijken van gemiddelde of hoge pH. Tussen het transportgedrag van Cu en Cr is dan ook nauwelijks verschil,

behalve de concentraties, die worden bepaald door onder andere de bronterm. Wellicht interessant is dat Cr een stof is waarvoor de kritische emissiewaarde bepaald werd door oplading in de bovenste meter van de bodem (Verschoor et al., 2006). te zien is dat Cr nu weliswaar eerder doorbreekt in het grondwater maar, anders dan Cu, de MTT-grondwater niet overschrijdt.

Voor de minder sterk aan organische stof bindende metalen zoals Zn, zijn er juist bij variatie van pH grote verschillen te zien. Bij lage pH breken na korte tijd al relatief hoge concentraties door in het grondwater. Dit wordt veroorzaakt door het feit dat deze metalen bij iets lagere dan mediane pH minder goed adsorberen aan organische stof en dan volgens in het model ook in significante concentraties als (mobiel) vrije opgeloste vormen voorkomen. In deze vorm verplaatsen metalen zich snel met het langsstromende water. Dit verklaart de "overshoots", de initieel hoge pieken, bij stoffen zoals zink en nikkel. Dit effect treedt echter pas op als door het hele profiel (ook in de laag -1 tot -2 m) de pH op de onderste 10% percentiel wordt ingesteld. In de praktijk is dit een extreme situatie en laten metingen uit de database zien dat normaalgesproken de pH met de diepte zal toenemen.

Lood is een stof die - althans volgens de modelberekeningen - ongeveer even sterk bindt aan organische stof als aan oxideoppervlakken onder de heersende pH omstandigheden. Het transportgedrag wordt daarom zowel door variaties in pH als organische stof beïnvloed (Figuur 22). Gebleken is echter dat de mobiliteit van lood bij lagere pH iets wordt overschat (Paragraaf 2.1).

Voor de zeer sterk bindende anionen, waarvoor As representatief is, maakt het verschil in pH niet uit voor het berekende transportgedrag, zelfs niet binnen 1000 jaar in het "mixed layer" scenario (Figuur 22). Juist bij lage pH binden reactieve anionen relatief sterk aan oxideoppervlakken.

3.4 Effect van keuzes en onzekerheden op berekende kritische emissiewaarden

De doorbraakcurven die berekend zijn in Paragraaf 3.3 vormen de resultante van een simulatie van heterogene waterstroming (waarvan het "mixed layer" model, Figuur 19, is gekozen als representatief scenario) en de mogelijke variaties in chemische eigenschappen die het transport bepalen voor de "middencategorie" mobiele metalen. Uit de resultaten van Paragraaf 3.3 blijkt dat de doorbraakcurven op drie manieren zijn veranderd ten opzichte van het oorspronkelijke resultaat (*1*) met relevantie voor kritische emissiewaarden:

1) Het moment van doorbraak is vervroegd, waardoor significante concentraties reeds doorbreken binnen het oorspronkelijke beleidsmatig gekozen eindpunt van 100 jaar;
2) Onder mediane chemische omstandigheden in de zandgrond is de piekconcentratie die optreedt tussen 0 en 1000 jaar ten gevolge van heterogene waterstroming lager dan in het oorspronkelijke bouwstoffenmodel (*1*);

3) Chemische variaties (p10 en p90 waarden) van de belangrijkste parameters pH en opgeloste organische stof kunnen tot grote verschillen leiden in de modeluitkomsten.

Het is waarschijnlijk dat de modelonzekerheid groter is dan de variaties die nu berekend zijn. Ten eerste komt dat omdat het model zeer veel parameters bevat die een intrinsieke onzekerheid hebben (parameters zoals stabiliteitsconstanten maar ook onzekerheden in aannames en inputparameters). Los van deze modelonzekerheden, kan uiteraard de mate van preferente flow tot verschillen leiden (zie Paragraaf 3.1) waarvoor met het "mixed layer" benadering een redelijk alternatief is gekozen. Daar bovenop kan de chemie variëren. Bijvoorbeeld, de waarden van de parameters uit Tabel 8 zouden ook "kruislings" kunnen voorkomen, bv. lage pH en hoog DOC gehalte. Hoe deze correlaties tussen parameters zijn is niet bekend. Echter, omdat het gedrag van veel onderzochte stoffen hetzij door DOC, hetzij door pH worden bepaald (zie Figuur 22), is de verwachting dat het resultaat van "kruislings" variëren van chemische parameters niet ver buiten de nu vastgestelde variaties zullen liggen.

De mate van over- of onderschrijding van de risicowaarde in het grondwater kan in dit project niet worden teruggerekend tot maximale emissiewaarden, omdat hiervoor vele iteraties nodig zijn, waarbij ook alle andere stoffen en ook de klei- en veengrond zouden moeten worden betrokken. Wel is het mogelijk de mate van overschrijding van de risicowaarde (MTT) weer te geven als functie van de variatie van chemische bodemparameters voor de "middencategorie" van stoffen.

Omdat significante doorbraak in de huidige berekeningen nu veelal eerder plaatsvindt dan 100 jaar (zij het niet altijd een volledige doorbraak tot de piekconcentratie) zal het maatgevende criterium nu vrijwel altijd de grondwater-MTT zijn voor de stoffen die eerder door de MTT-bodem werden bepaald (dat zijn o.a. Cr, Ni en Pb). Voor deze en de overige stoffen zullen de emissiewaarden gebaseerd op deze berekeningen daarom bij benadering veranderen volgens de in Tabel 9 gegeven overschrijdingsfactoren. Bij onderschrijdingen voor stoffen waarvoor het emissiecriterium eerst door MTT-bodem werd bepaald, mag niet de conclusie worden getrokken dat de emissiewaarden automatisch "soepeler" zouden worden aangezien in die gevallen MTT-bodem toch weer beperkend kan worden.

In Tabel 9 zijn de resultaten weergegeven als "overschrijdingsfactor". Deze factor is berekend uit de modelscenario’s getoond in Figuur 22 voor zowel de laagste als de hoogste piekconcentratie (mg/l) die optreedt binnen het tijdraam (100 of 1000 jaar) tussen 1 en 2 meter diepte, gedeeld door de risicowaarde (MTT grondwater). Als deze factor > 1 is sprake van een overschrijding van de MTT, als deze > 1 is sprake van onderschrijding.

Tabel 9: Overschrijdingsfactor van risicocriterium in het grondwater (MTT) in de verschillende modelscenario's voor de "middencategorie" van matig mobiele stoffen. Deze factor is berekend uit de modelscenario's getoond in Figuur 22 voor zowel de laagste als de hoogste piekconcentratie (mg/l) die optreedt binnen het tijdraam (100 of 1000 jaar) tussen 1 en 2 meter diepte, gedeeld door de risicowaarde (MTT grondwater). Groen: overschrijdingsfactor < 1 (risicogrens wordt niet bereikt); Oranje: overschrijdingsfactor 1 - 10 (risicogrens wordt overschreden tot een factor 10); Rood: overschrijdingsfactor > 10 (risicogrens wordt met meer dan een factor 10 overschreden). De tabel is opgedeeld in categorieën van stoffen die gevoelig zijn voor alleen pH, alleen DOC en voor zowel pH als DOC.

Stof	**Oorspronkelijk Bouwstoffenmodel (Verschoor et al. 2007)**	**Mixed Layer (pref. flow)**		**Mixed Layer (pref. flow) + variatie chemie 100 jaar**		**Mixed Layer (pref. flow) + Variatie chemie 1000 jaar**	
	1000 jaar	**100 jaar**	**1000 jaar**	**Laagste piekconcentratie**	**Hoogste piekconcentratie**	**Laagste piekconcentratie**	**Hoogste piekconcentratie**
Stoffen die vrijwel alleen gevoelig zijn voor pH:							
Ba	1	0.7	0.7	0.2	8	0.2	8
Stoffen die vrijwel alleen gevoelig zijn voor DOC:							
Cr	0.8	0.2	0.3	0.02	0.4	0.1	0.4
Cu	35	10	13	0.7	16	3	19
Hg	50	13	18	1	21	4	26
Sn	30	8	13	0.6	14	3	17
Stoffen die gevoelig zijn voor zowel pH als voor DOC:							
Cd (pH)	6	3.4	3.4	2.6	82	3.4	82
Cd (DOC)				0.7	5	1.3	5
Ni (pH)	3	1	1	0.8	12	1	12
Ni (DOC)				0.1	1.3	0.3	1.5
Co (pH)	3	1.4	1.4	0.7	21	0.9	21
Co (DOC)				0.7	1.7	0.8	1.7
Zn (pH)	10	3	4	2.5	72	3.2	72
Zn (DOC)				0.7	5	1.3	5
Pb (pH)	50	9	25	8	46	26	55
Pb (DOC)				0.7	16	5.6	34

3.4.1 Conclusies en aanbevelingen

- Het verlengen van het gekozen tijdraam van 100 jaar naar 1000 jaar leidt tot overschrijding van het risicocriterium in het grondwater tot een factor 50.
- Het rekening houden met het effect van preferente flow leidt tot overschrijding van het risicocriterium in het grondwater met factoren tussen 0.2 en 13 voor een tijdraam van 100 jaar, en tot een factor 25 voor een tijdraam van 1000 jaar.
- Effect van keuzes m.b.t. chemische bodemeigenschappen kan variëren van een factor 50 onderschrijding tot een factor 80 overschrijding van het risicocriterium in het grondwater. Daarmee zijn de aannames over de chemische bodemeigenschappen het meest bepalend voor de uiteindelijke emissiewaarde.
- Voor stoffen die sterk aan organische stof binden zijn de berekende maximale concentraties en doorbraaktijden sterk afhankelijk van de geschatte DOC concentraties. Daarom is het goed kunnen schatten van reactieve DOC concentraties zeer belangrijk.
- Alleen onder extreme omstandigheden waarbij in het gehele profiel de pH laag is (10 percentielwaarde over de gehele diepte 0 - 1 meter), wordt de mobiliteit van de stoffen Ba, Cd, Co, Zn, Ni en Pb aanzienlijk groter.

Aanbevelingen

- Gezien het grote effect van DOC op emissiewaarden. Is het van groot belang om meetgegevens te verzamelen over de concentraties en reactiviteit van DOC in de Nederlandse bodem.

3.4.2 Referenties

(1) Verschoor, A.J.; Lijzen, J.P.A.; van den Broek, H.H.; Cleve, R.F.M.J.; Comans, R.N.J.; Dijkstra, J.J.; Vermij, P.H.M. *Kritische emissiewaarden voor bouwstoffen. Milieuhygienische onderbouwing en consequenties voor bouwmaterialen RIVM*: Bilthoven, 2006.

(2) Dijkstra, J. J.; Meeussen, J. C. L.; Comans, R. N. J. *Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modeling study*. Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 4390-4395.

(3) Dijkstra, J.J.; Meeussen, J.C.L.; Comans, R.N.J., *Evaluation of a generic multisurface sorption model for inorganic soil contaminants.* Environ. Sci. Technol. 2009, 43, 6196-6201.

4
Conclusies en aanbevelingen

4.1 Belangrijkste conclusies

Hieronder wordt een samenvatting gegeven van de belangrijkste conclusies per onderdeel van dit rapport. Meer gedetailleerde conclusies zijn terug te vinden in de afzonderlijke onderdelen.

Toetsing geochemisch model voor een breed stoffenpakket

- In het voor natuurlijke bodems relevante pH bereik (pH 4-8) is de nauwkeurigheid van de voorspelling voor alle stoffen, met uitzondering van antimoon, maximaal een factor 10 en meestal beter dan een factor 3.
- Opgeloste concentraties van DOC kunnen nog niet onafhankelijk van meetgegevens worden beschreven. Het is daarom belangrijk om het pH-afhankelijke uitlooggedrag van DOC, en de reactieve fracties daarvan, beter in kaart te brengen en modellen te ontwikkelen waarmee deze processen kunnen worden beschreven.

Mechanistische geochemische modellen versus eenvoudige partitiemodellen

- Kd modellen gaan uit van een constante partitiecoëfficiënt tussen de concentratie in de vloeistoffase en de vaste fase van de bodem. De coëfficiënten vertonen een sterke spreiding met bodemeigenschappen zoals organische stof en pH. Deze modellen zijn daarom niet geschikt om het stofgedrag in afhankelijkheid van het type bodem en omgevingsfactoren te schatten.
- De voorspellingen van partitiemodellen waarbij de partitie een functie is van belangrijke bodemparameters (zoals pH, vaste en opgeloste organische stof, ijzer- en aluminiumoxides en klei) komen zowel voor het niveau van de concentratie in oplossing als voor de afhankelijkheid van de pH goed overeen met metingen in het voor bodems meest gangbare pH traject van 4-8. In dit pH gebied is de kwaliteit van de voorspellingen van deze partitiemodellen vooral voor metaalkationen vergelijkbaar met die van het mechanistische model. Voorspelde trends voor oxyanionen komen voor beide benaderingen goed overeen met de metingen, maar met iets grotere deviaties dan voor kationen.
- In toepassingen waarvoor een eenvoudige modellering gewenst is, zoals in het geval van regionale/nationale toepassingen en voor eenvoudige laagdrempelige

applicaties zoals de risicotoolbox zijn vereenvoudigde partitiemodellen goed bruikbaar. Onder meer extreme omstandigheden (zoals bij hoge concentraties contaminanten, bij hoge of juist zeer lage pH, of in geval van sterk veranderende omgevingsfactoren) zijn mechanistische procesmodellen geschikter.

Toetsing reactief transportmodel met kolomproeven

- De modelvoorspellingen van metaalconcentraties in bodemoplossingen in kolomproeven komen veelal binnen een factor twee overeen met de metingen.
- De opgeloste concentraties van DOC kunnen nog niet zonder voorkennis van meetgegevens worden beschreven. Het is daarom belangrijk om het pH-afhankelijke uitloog- en transportgedrag van DOC, en de reactieve fracties daarvan, beter in kaart te brengen en modellen te ontwikkelen waarmee deze processen kunnen worden beschreven.
- Dezelfde conclusie als voor DOC geldt ook voor de pH gedurende transport. Hoewel pH kan worden voorspeld in batch systemen en in sommige transportsystemen, is de nauwkeurigheid momenteel niet goed genoeg om zonder voorkennis de pH in lange-termijn transportsystemen voldoende nauwkeurig te voorspellen.
- Bovenstaande conclusies voor pH en DOC betekent niet dat het verbeteren van mechanistische modellen voor deze parameters tot "betere" modelvoorspellingen leiden van de (transport)modelbenaderingen uit dit onderdeel alsmede het huidige generieke Bouwstoffenmodel. Immers, deze modellen gebruiken pH en DOC concentraties zoals deze gemeten zijn, hetzij in kolomproeven (dit onderdeel) of in echte bodems (Bouwstoffenmodel; STONE- database). Indien toekomstige modelontwikkelingen ertoe leiden dat deze belangrijke parameters wel onafhankelijk te voorspellen zijn uit bodemparameters die in standaard bodemanalyses gemeten worden, dan kunnen met deze modellen op basis van eenvoudiger meetgegevens vergelijkbaar nauwkeurige voorspellingen bereikt worden.
- Het verder ontwikkelen van modellen voor het onafhankelijk voorspellen van pH en DOC concentraties is vooral van belang in situaties waarin weinig meetgegevens over pH en DOC beschikbaar zijn en/of voor situaties waarin de pH en DOC concentraties veranderen als functie van de tijd. Dit kan bijvoorbeeld optreden bij specifieke bouw- en afvalstoffen, zoals alkalische AVI-bodemas, of DOC- rijke materialen zoals compost of zuiveringsslib toegepast op bodems. De huidige toetsing heeft plaatsgevonden met pH neutraal en DOC arm infiltraat, en voorziet dus niet in een toetsing van specifieke brontermen zoals de voorgenoemde. Het ontbreken van modellen voor pH en DOC zou in die gevallen veel nadrukkelijker tot uiting kunnen komen in de vorm van kwalitatief minder goede modelvoorspellingen.

Toetsing reactief transportmodel in een veldsituatie

- Het concentratieverloop van de elementgehalten in ongestoorde bodemprofielen redelijk tot zeer goed voorspeld worden. Ook de sterke veranderingen in het concentratieprofiel als gevolg van verzuring in kunstmatig verzuurde bodemprofielen worden door het model goed gesimuleerd.
- De modelvoorspellingen van de veldsituaties zijn voornamelijk gevoelig voor de schatting van de “bronterm”, dus de keuze van de inputconcentraties en de waterflux. In het geval van bouwstoffen zijn deze parameters op basis van uitloogproeven veelal bekend.

Invloed niet-stationaire en preferente waterstroming in reactief transportberekeningen

- Het expliciet meenemen van dynamische waterstroming heeft geen significant effect op berekende doorbraaktijden en opgeloste concentraties voor zowel reactieve als niet-reactieve stoffen. Dit blijkt uit het verschil tussen berekeningsresultaten met Orchestra tussen een scenario met stationaire waterstroming en een scenario met variërende waterstroming, waarbij vochtgehalte en waterfluxen door PEARL/SWAP werden berekend.
- Het optreden van voorkeursstroming heeft een groot effect op berekende doorbraaktijden, met name op het tijdstip van maximale doorbraak dat bij voorkeursstroming veel eerder komt. Voor de groep matig mobiele stoffen, die met de oorspronkelijke modelaanpak pas na 100 jaar doorbraken, betekent dit dat bij voorkeursstroming significante doorbraak in veel gevallen al binnen 100 jaar op kan treden, met vergelijkbare maximale concentraties als berekend zonder voorkeursstroming.
- Het optreden en de mate van voorkeursstroming heeft slechts een beperkt effect op de hoogte (maximale concentraties) van de doorbraakcurven. De modeluitkomsten zijn dus niet erg gevoelig voor onzekerheden in de mate van voorkeursstroming.
- In relatie tot de voorgaande conclusie maakt het niet veel verschil of voorkeursstroming in het model door opsplitsing in een mobiel en stagnant deel van de bodem, of door het aannemen van een goed gemengde bovenlaag wordt gerepresenteerd. De variant met gemengde laag bovengrond is echter beter te verantwoorden, omdat door diffusie, verandering van stromingsroutes en bioturbatie op langere tijdschalen menging optreedt. Bovendien is reactief transport in een gemengde laag numeriek eenvoudiger.
- Het al dan niet doorbreken binnen een gekozen tijdraam van 100 jaar werkt door op de berekening van maximale emissiewaarden voor de matig-mobiele stoffen en is gevoelig voor specifieke modelparameters. Het meenemen van voorkeursstroming verlaagt deze gevoeligheid, maar zou voor de matig-mobiele stoffen die oorspronkelijk pas na 100 jaar doorbraken leiden tot strengere emissie-eisen.
- Voor stoffen die zeer sterk vastgelegd worden in de bodem zijn er geen relevante effecten van dynamische en preferente waterstroming. Voor deze stoffen treedt geen doorbraak op in het grondwater en blijven de gemiddelde concentraties in de bovenste meter van de vaste bodem, die maatgevend zijn voor de maximale emissie-waarden van deze categorie, onveranderd.
- Het optreden en de omvang van de berekende effecten van niet-stationaire stroming en preferente stroming hangen samen met de bronterm, bodem-opbouw en -schematisatie en de gekozen eindpunten (MTT-bodem en -grondwater na 100 jaar en gemiddeld over een diepte van 1 meter).

Effect van keuzes en onzekerheden op berekende kritische emissiewaarden berekend met reactief transportmodel

- Berekende maximale emissiewaarden zijn zeer gevoelig voor het gekozen tijdraam waarbinnen de effecten op de grondwaterkwaliteit worden beoordeeld. Het verlengen van het gekozen tijdraam van 100 jaar naar 1000 jaar leidt tot overschrijding van het risicocriterium in het grondwater tot een factor 50.
- Het rekening houden met het effect van preferente flow leidt tot overschrijding van het risicocriterium in het grondwater met factoren tussen 0.2 en 13 voor een tijdraam van 100 jaar, en tot een factor 18 voor een tijdraam van 1000 jaar.

- Effect van keuzes met betrekking tot chemische bodemeigenschappen kan variëren van een factor 50 onderschrijding tot een factor 80 overschrijding van het risicocriterium in het grondwater. Daarmee zijn de aannames over de chemische bodemeigenschappen het meest bepalend voor de uiteindelijke emissiewaarde.
- Voor stoffen die sterk aan organische stof binden zijn de berekende maximale concentraties en doorbraaktijden sterk afhankelijk van de geschatte DOC concentraties. Daarom is het goed kunnen schatten van reactieve DOC concentraties zeer belangrijk.
- Van de chemische eigenschappen heeft de pH in het algemeen relatief een gering effect op berekende doorbraaktijden en maximale concentraties van de bestudeerde groep stoffen. Alleen onder extreme omstandigheden waarbij in het gehele profiel de pH laag is (10 percentielwaarde over de gehele diepte 0 - 1 meter), wordt de mobiliteit van Zn, Ni en Pb aanzienlijk groter.

4.2 Aanbevelingen

- Gezien het grote effect van DOC op emissiewaarden, is het van groot belang om meetgegevens te verzamelen over de concentraties en reactiviteit van DOC in de Nederlandse bodem.
- De toetsing van de modellen in transportsituaties dient te worden uitgebreid met (kolom)proeven op de volgende onderdelen:
  - Breed pakket van elementen (niet uitsluitend metaalkationen);
  - Uitvoering van proeven waarbij ook daadwerkelijk doorbraak plaatsvindt. Hiervoor is het wellicht nodig (nog) langere kolomproeven uit te voeren, of bodems te gebruiken met minder bindingscapaciteit;
  - Toetsing modellen voor verschillende bodemtypen (bredere pH ranges, organische stofgehaltes, kleigehaltes, gehalte Fe/Al hydr)oxiden, kalkgehalte);
  - Alkalisch en/of DOC-rijk infiltraat, waardoor de pH en DOC concentratie gedurende de proef gaat veranderen.
- De modelprestatie kan nog beter worden beoordeeld indien ook onzekerheidsmarges in de modelberekeningen worden meegenomen. Deze onzekerheid betreft de schattingen van de inputparameters zoals log K van reacties, maar ook gemeten inputvariabelen zoals de reactieve oppervlakken en de reactiviteit daarvan. Het meenemen van onzekerheid leidt tot een bandbreedte van mogelijke modeluitkomsten die getoetst kan worden aan de metingen.

Bijlage A. Bandbreedte parameters STONE database

Bodemtype	Parameter	diepte	min	p10	mediaan	mediane absolute deviatie	p90	max	n
zand	Al oxides	0	5	15	29.5	11.9	47	84	140
	(oxalaat extraheerbaar)	-5	5	12.9	30	11.9	47	84	140
	mmol/kg	-15	8	16	31	10.4	54	84	140
		-20	8	22	33.5	11.1	53	91	140
		-25	7	19	32	14.8	49	115	140
		-35	4	14.9	25	13.3	44	159	140
		-50	1	10	23	4.4	43	170	140
		-60	0	7	17	5.9	28	80	140
		-75	0	6	14	5.9	22	59	140
		-100	2	5	10	4.4	17	50	140
	Droge bulkdichtheid	0	1.22	1.29	1.35	0.05	1.41	1.48	140
	kg/dm3	-5	1.22	1.31	1.36	0.04	1.41	1.48	140
		-15	1.22	1.32	1.37	0.05	1.45	1.53	140
		-20	1.19	1.32	1.37	0.05	1.47	1.53	140
		-25	1.20	1.40	1.47	0.05	1.55	1.61	140
		-35	1.37	1.42	1.51	0.05	1.59	1.61	140
		-50	1.38	1.48	1.55	0.04	1.59	1.61	140
		-60	1.42	1.49	1.57	0.03	1.60	1.61	140
		-75	1.47	1.53	1.57	0.03	1.60	1.61	140
		-100	1.42	1.55	1.59	0.02	1.61	1.65	140
	DOC	0	32	101	177	61	286	410	140
	Berekend	-5	32	102	177	59	259	410	140
	(Romkens et al., 2004,	-15	23	90	152	52	243	410	140
	Alterra rapport 304)	-20	23	67	152	52	238	410	140
		-25	18	66	137	52	200	410	140
		-35	14	40	91	49	199	340	140
		-50	15	27	66	29	117	209	140
		-60	6	23	53	26	93	196	140
		-75	6	24	42	23	77	156	140
		-100	9	20	32	13	57	106	140
	Fe oxides + Al oxides	0	34	50	69	14.8	88	129	140
	(oxalaat extraheerbaar)	-5	31	48	69	14.8	88	126	140
	mmol/kg	-15	33	42	72	13.3	98	124	140
		-20	32	42	73	10.4	96	120	140
		-25	35	47	73	16.3	92	178	140
		-35	24	41	71	16.3	87	188	140
		-50	18	40.9	62	8.9	90	199	140
		-60	22	30.9	51	9.6	71.6	147	140
		-75	0	28	43	7.4	59	123	140
		-100	9	18	38	7.4	51.2	87	140
	Fe oxides	0	17	26	39	4.4	44	71	140
	(oxalaat extraheerbaar)	-5	17	25	39	5.9	44	70	140
	mmol/kg	-15	17	25	40	7.4	46	67	140
		-20	11	25	42	7.4	48	62	140
		-25	13	27	41	5.9	57	122	140
		-35	8	24.7	42	5.9	57.2	74	140
		-50	6	24	38	11.9	47	100	140
		-60	7	18	32	10.4	48	66	140
		-75	0	16.9	28	10.4	42	63	140
		-100	3	10	28	7.4	36	48	140
	% lutum	0	1.7	2.6	3.7	1.2	6	22.1	140
	< 2 um, minerale delen	-5	1.9	2.6	3.65	1.1	6	21.7	140
		-15	1.8	2.5	3.7	0.9	6	21.2	140
		-20	1.7	2.59	3.6	1.0	6	21.5	140
		-25	1.7	2.3	3.4	1.2	6	21.6	140
		-35	1	2.19	3.3	1.3	5.9	21	140
		-50	1	2	3.2	1.2	5.62	18.6	140
		-60	1.6	2	3.05	1.4	6.6	17.9	140
		-75	1.5	2	3.2	1.2	6.95	15.8	140
		-100	1	2.2	3.1	1.0	8.6	15	140
	% humus	0	1.5	3	4.4	1.0	6.11	8.4	140
	vaste fase	-5	1.5	2.9	4.2	1.0	5.6	8.4	140
		-15	0.2	2.2	4	1.2	5.4	8.4	140
		-20	0.2	1.59	3.8	1.2	5.5	9.3	140
		-25	0.2	1.5	3.1	1.0	4.71	10.9	140
		-35	0.2	0.7	1.95	1.0	4.2	5.9	140
		-50	0.2	0.49	1.3	0.6	2.23	5.4	140
		-60	0.1	0.3	0.9	0.4	1.71	4.2	140
		-75	0.1	0.3	0.7	0.4	1.4	3.4	140
		-100	0.1	0.3	0.5	0.3	1	2.3	140
	pH (KCl)	0	3.3	3.5	4.6	0.7	5.21	7.4	140
		-5	3.3	3.5	4.5	0.6	5.2	7.4	140
		-15	3.3	3.7	4.7	0.6	5.2	7.4	140
		-20	3.2	3.8	4.7	0.6	5.31	7.4	140
		-25	3.2	3.8	4.6	0.4	5.51	6.8	140
		-35	3.2	4.1	4.6	0.4	5.5	7.4	140
		-50	3.5	4.3	4.7	0.6	5.61	7.1	140
		-60	4	4.3	4.7	0.4	5.6	7.4	140
		-75	4	4.3	4.7	0.4	5.4	7.5	140
		-100	4	4.3	4.7	0.3	5.4	7.4	140

Bodemtype	Parameter	diepte	min	p10	mediaan	mediane absolute deviatie	p90	max	n
klei	Al oxides	0	5	18	65	40.0	112.2	147	145
	(oxalaat extraheerbaar)	-5	6	18	65	41.5	107	151	145
	mmol/kg	-15	6	21	66	37.1	104	147	145
		-20	6	23	64	35.6	104	126	145
		-25	6	18	49	32.6	111	120	145
		-35	6	24	54	28.2	96	130	145
		-50	12	21	41	29.7	84	122	145
		-60	9	19	38	23.7	80	119	145
		-75	6	14	33	23.7	64	88	145
		-100	3	8	22	10.4	29	62	145
	Droge bulkdichtheid	0	0.66	1.10	1.29	0.14	1.41	1.49	145
	kg/dm3	-5	0.66	1.09	1.29	0.13	1.41	1.48	145
		-15	0.63	1.15	1.33	0.11	1.42	1.53	145
		-20	0.60	1.17	1.34	0.13	1.45	1.53	145
		-25	0.24	1.19	1.37	0.12	1.49	1.59	145
		-35	0.24	1.15	1.41	0.12	1.52	1.61	145
		-50	0.23	1.10	1.43	0.12	1.55	1.61	145
		-60	0.23	0.48	1.46	0.12	1.59	1.61	145
		-75	0.23	0.26	1.48	0.13	1.59	1.62	145
		-100	0.21	0.26	1.52	0.11	1.59	1.62	145
	DOC	0	43	62	114	61	200	397	145
	Berekend	-5	44	62	113	60	191	398	145
	(Romkens et al., 2004,	-15	21	60	100	47	171	474	145
	Alterra rapport 304)	-20	21	53	90	37	149	615	145
		-25	17	43	75	33	120	659	145
		-35	8	26	54	25	124	589	145
		-50	10	24	43	21	131	479	145
		-60	6	20	37	22	264	1098	145
		-75	6	19	35	22	352	1098	145
		-100	5	14	34	23	352	1377	145
	Fe oxides + Al oxides	0	21	55.6	124	59.3	214	288	145
	(oxalaat extraheerbaar)	-5	21	56.8	127	57.8	212	274	145
	mmol/kg	-15	39	62	130	56.3	213	266	145
		-20	39	60	122	60.8	210.2	230	145
		-25	33	57.8	119	51.9	196	229	145
		-35	48	61	108	50.4	175	208	145
		-50	45	58.4	93	48.9	154.8	205	145
		-60	26	43.2	90	46.0	147	189	145
		-75	24	42	80	37.1	136.2	186	145
		-100	26	33	62	29.7	107.8	269	145
	Fe oxides	0	13	36	64	37.1	117.6	144	145
	(oxalaat extraheerbaar)	-5	13	36	63	34.1	108	146	145
	mmol/kg	-15	27	35.4	64	29.7	106	144	145
		-20	27	36	62	28.2	103	144	145
		-25	17	33.4	59	25.2	99.8	141	145
		-35	20	33	54	19.3	85.6	120	145
		-50	15	30	54	22.2	89.8	111	145
		-60	14	22	51	22.2	83.8	113	145
		-75	13	23	41	17.8	74	126	145
		-100	11	25	39	19.3	68	207	145
	% lutum	0	3.3	11.74	22.2	10.5	42.3	56.4	145
	< 2 um, minerale delen	-5	3.3	12.68	23	9.9	42.3	65.1	145
		-15	3.3	13.02	23	9.8	43.14	56	145
		-20	3.3	12.12	23	9.6	43.92	56.5	145
		-25	2.2	9.22	22	10.8	45	67.6	145
		-35	2.1	9.56	20.8	11.1	44.88	67.3	145
		-50	2.1	8.02	19	10.4	46.78	71	145
		-60	1.3	6.28	17.8	10.8	40.92	55	145
		-75	2	3.8	14.4	10.1	34.66	55	145
		-100	2	2.4	10.5	8.5	26.66	55	145
	% humus	0	2.2	3.3	5.1	1.6	7.92	15	145
	vaste fase	-5	2.2	3.3	5.2	1.8	7.28	15	145
		-15	0.8	2.7	4.3	1.5	6.3	17.5	145
		-20	0.8	2.2	3.6	1.5	5.4	24	145
		-25	0.6	1.7	2.8	0.9	4.4	25.1	145
		-35	0.2	1	1.8	0.7	5.26	29.9	145
		-50	0.3	0.74	1.4	0.7	8	36.8	145
		-60	0.1	0.5	1.4	0.7	15.18	58.7	145
		-75	0.1	0.4	1.3	1.2	22.72	55	145
		-100	0.2	0.44	1.5	1.2	24.52	85	145
	pH (KCl)	0	4.2	4.94	5.9	0.9	6.9	7.5	145
		-5	4.2	4.94	5.8	0.9	6.9	7.5	145
		-15	4.3	5	5.9	0.9	6.9	7.5	145
		-20	4.3	4.9	5.8	0.9	6.9	7.5	145
		-25	4.3	5	6	0.9	6.9	7.5	145
		-35	4.2	5.1	6.1	0.9	7.1	7.5	145
		-50	4.3	5.2	6.3	1.0	7.1	7.7	145
		-60	4.3	5.2	6.3	1.0	7.2	7.8	145
		-75	4.3	5.14	6.4	1.0	7.4	7.8	145
		-100	4.4	5	6.7	0.9	7.5	7.9	145

Bodemtype	Parameter	diepte	min	p10	mediaan	mediane absolute deviatie	p90	max	n
veen	**Al oxides**	0	13	40.2	89	77.1	254.2	297	155
	(oxalaat extraheerbaar)	-5	0	37	82	63.8	228.2	290	155
	mmol/kg	-15	13	39	85	63.8	236	384	155
		-20	18	38.2	75	56.3	234	449	155
		-25	14	36.6	91	68.2	165	284	155
		-35	0	26	55	46.0	180.6	250	155
		-50	13	19	71	50.4	151	307	155
		-60	5	14	45	44.5	114	181	155
		-75	5	8	28	28.2	109	181	155
		-100	3	6	22	19.3	80	95	155
	Droge bulkdichtheid	0	0.43	0.51	0.63	0.08	1.19	1.46	155
	kg/dm3	-5	0.41	0.49	0.63	0.07	1.18	1.46	155
		-15	0.41	0.49	0.63	0.07	1.17	1.46	155
		-20	0.41	0.46	0.61	0.10	1.15	1.46	155
		-25	0.20	0.23	0.25	0.02	1.27	1.51	155
		-35	0.20	0.23	0.25	0.02	1.29	1.60	155
		-50	0.20	0.21	0.25	0.03	1.21	1.61	155
		-60	0.20	0.22	0.25	0.04	1.31	1.61	155
		-75	0.20	0.22	0.26	0.07	1.56	1.61	155
		-100	0.20	0.22	1.04	0.83	1.59	1.60	155
	DOC	0	33	235	428	170	704	2744	155
	Berekend	-5	33	235	450	181	986	2915	155
	(Romkens et al., 2004,	-15	33	228	464	221	915	2783	155
	Alterra rapport 304)	-20	33	221	562	269	1268	2721	155
		-25	69	235	640	362	1465	2602	155
	(Let op: formule niet	-35	28	225	780	418	1420	2545	155
	representatief voor	-50	19	252	795	614	1441	2642	155
	veengronden)	-60	22	86	596	568	1396	2320	155
		-75	14	44	450	543	1246	2237	155
		-100	13	30	260	335	1107	2200	155
	Fe oxides + Al oxides	0	45	85	193	134.9	349	443	155
	(oxalaat extraheerbaar)	-5	0	84	187	136.4	317	430	155
	mmol/kg	-15	45	91	152	90.4	372.2	445	155
		-20	56	84	156	109.7	346	521	155
		-25	50	81.6	145	96.4	307.4	1087	155
		-35	0	57	117	89.0	313	1192	155
		-50	19	45	136	75.6	271	587	155
		-60	13	37.8	105	69.7	225	384	155
		-75	12	31	60	43.0	182	376	155
		-100	7	24	45	23.7	117	179	155
	Fe oxides	0	18	33	72	51.9	146	330	155
	(oxalaat extraheerbaar)	-5	0	30	66	48.9	146.6	330	155
	mmol/kg	-15	21	32	63	38.5	144.4	377	155
		-20	21	34.6	64	40.0	142	377	155
		-25	19	33.8	65	40.0	135	1037	155
		-35	0	30	62	35.6	110.2	1155	155
		-50	5	20.4	50	38.5	108	548	155
		-60	5	17.4	41	25.2	101	348	155
		-75	4	13	35	19.3	69	344	155
		-100	2	11	24	14.8	52.2	87	155
	% lutum	0	2.1	3.42	9.2	9.2	43.7	60	155
	< 2 um, minerale delen	-5	2.1	3.42	12.2	13.2	48.14	60	155
		-15	1.6	3.04	12.6	14.2	50.6	60	155
		-20	1.8	3.9	15.3	16.9	53.3	60	155
		-25	1.7	2.74	14.3	17.2	53.98	60	155
		-35	1.8	2.5	14.8	17.9	47.8	60	155
		-50	1.3	2.6	7.3	7.0	42.5	46	155
		-60	1.3	2.4	5	3.9	40.72	57.8	155
		-75	1.5	2.3	4	2.2	35.3	53.4	155
		-100	1.3	2	3.6	2.2	26.6	45	155
	% humus	0	2	9.7	19.3	9.2	34.48	83.4	155
	vaste fase	-5	2	9.34	20.5	9.9	46.3	90.7	155
		-15	2	8.46	22.6	12.3	49.16	93	155
		-20	2	7.56	26.6	15.9	60.12	93	155
		-25	2.4	7.8	31.8	20.2	64.68	93	155
		-35	0.4	7.8	42.8	23.9	62.9	95	155
		-50	0.2	8.4	37.8	34.1	76.7	95	155
		-60	0.3	3	31.9	35.0	73.8	95	155
		-75	0.2	1.1	18	23.7	73.1	95	155
		-100	0.3	0.4	10.2	14.5	72.4	95	155
	pH (KCl)	0	2.8	4.14	4.8	0.3	5.6	7.4	155
		-5	2.7	4	4.9	0.4	5.6	7.4	155
		-15	2.8	4.1	4.9	0.4	5.6	7.4	155
		-20	2.9	4	4.8	0.4	5.5	7.4	155
		-25	3	3.78	4.8	0.6	5.3	6.6	155
		-35	3.1	3.6	4.7	0.6	5.5	6.3	155
		-50	3.1	3.8	4.7	0.6	5.4	6.5	155
		-60	3.3	3.94	4.8	0.6	5.6	7	155
		-75	3.3	4	5	0.4	5.6	7.4	155
		-100	3.3	4.2	5.1	0.6	6.3	7.9	155

Bodemtype	Parameter	diepte	min	p10	mediaan	mediane absolute deviatie	p90	max	n
loess	Al oxides	0	43	51.5	65	0.0	65	76	16
	(oxalaat extraheerbaar)	-5	44	53.5	70	0.0	70	75	16
	mmol/kg	-15	43	60	66	0.0	66	78	16
		-20	44	51.5	64	0.0	64	75	16
		-25	43	46.5	61	0.0	61	61	16
		-35	36	46.5	54	0.0	54	54	16
		-50	9	9	54	1.5	54	56	16
		-60	18	46	51	0.0	51	53	16
		-75	7	7	39	0.0	39	41	16
		-100	4	4	30	0.0	30	32	16
	Droge bulkdichtheid	0	0.61	1.32	1.38	0.02	1.41	1.47	16
	kg/dm3	-5	0.64	1.37	1.38	0.01	1.46	1.47	16
		-15	0.63	1.38	1.39	0.01	1.46	1.48	16
		-20	0.60	1.43	1.51	0.03	1.53	1.53	16
		-25	1.14	1.44	1.51	0.05	1.55	1.55	16
		-35	1.27	1.45	1.52	0.04	1.61	1.63	16
		-50	1.18	1.47	1.59	0.08	1.64	1.64	16
		-60	1.22	1.50	1.55	0.08	1.66	1.66	16
		-75	1.25	1.50	1.53	0.04	1.59	1.65	16
		-100	1.36	1.52	1.56	0.03	1.58	1.58	16
	DOC	0	77	103	144	2	219	545	16
	Berekend	-5	77	105	144	22	178	511	16
	(Romkens et al., 2004,	-15	64	94	144	13	151	524	16
	Alterra rapport 304)	-20	40	40	76	54	120	562	16
		-25	28	28	67	40	99	327	16
		-35	24	24	37	21	92	254	16
		-50	8	10	22	18	81	342	16
		-60	12	12	29	19	76	297	16
		-75	15	19	21	3	57	258	16
		-100	19	19	25	9	49	174	16
	Fe oxides + Al oxides	0	80	92.5	111	0.0	111	124	16
	(oxalaat extraheerbaar)	-5	86	101	124	0.0	125	126	16
	mmol/kg	-15	86	113	120	0.0	121.5	131	16
		-20	88	99.5	118	0.0	119	131	16
		-25	84	89.5	115	0.0	115	117	16
		-35	78	95.5	109	0.0	109	110	16
		-50	11	11	108	2.2	108	112	16
		-60	59	95	104	0.0	104	107	16
		-75	9	9	88	0.0	88	94	16
		-100	19	19	70	1.5	72	75	16
	Fe oxides	0	36	40.5	45	0.0	45	48	16
	(oxalaat extraheerbaar)	-5	42	46.5	54	0.0	54	55	16
	mmol/kg	-15	42	52	54	0.0	54	56	16
		-20	44	48	53	0.0	54	55	16
		-25	41	42.5	54	0.0	54	55	16
		-35	41	49	55	0.0	55	55	16
		-50	1	1	53	0.0	53	56	16
		-60	41	48.5	52	0.0	52	54	16
		-75	1	1	49	0.0	49	53	16
		-100	13	13	40	0.0	41	42	16
	% lutum	0	7.2	10	10	1.8	15.1	18.3	16
	< 2 um, minerale delen	-5	9.1	10	10	0.7	14.3	17.8	16
		-15	9.2	10	10	0.6	14.5	17.7	16
		-20	7.4	8.6	12.95	0.9	15.1	18.9	16
		-25	6.3	8.1	13.95	5.6	18.25	21.1	16
		-35	4.7	7.75	14.5	3.9	17.8	20.8	16
		-50	4.5	6.55	11.1	2.4	17.1	21.8	16
		-60	3.7	4.6	10.3	4.1	16.35	19	16
		-75	4.2	5	7.5	3.7	17.85	18.8	16
		-100	3.8	3.8	4.9	1.6	16.75	17.8	16
	% humus	0	2.7	3.45	5	0.7	5.9	21.4	16
	vaste fase	-5	2.1	2.85	4.9	0.1	5	20.6	16
		-15	1.7	2.55	4.55	0.7	5	22.6	16
		-20	0.8	0.8	1.9	1.3	2.85	25	16
		-25	0.4	0.4	1.4	0.7	2.3	13.6	16
		-35	0.3	0.3	0.6	0.4	1.55	9	16
		-50	0.1	0.1	0.2	0.1	1.25	12.3	16
		-60	0.1	0.1	0.4	0.4	1.15	10.6	16
		-75	0.2	0.2	0.2	0.0	1.2	9.7	16
		-100	0.2	0.2	0.3	0.1	1	6.2	16
	pH (KCl)	0	3.9	4.7	5.3	0.1	5.6	5.8	16
		-5	4	4.5	5.3	0.1	5.55	5.8	16
		-15	4.1	4.6	5.3	0.1	5.45	5.9	16
		-20	4.3	4.55	5.2	0.3	5.4	5.8	16
		-25	4.3	4.75	5	0.1	5.3	5.8	16
		-35	4.1	4.3	4.65	0.4	5.15	5.4	16
		-50	4.2	4.3	4.8	0.6	5.4	5.6	16
		-60	4.2	4.25	4.6	0.4	5.1	5.4	16
		-75	4.2	4.45	4.7	0.3	5.45	6	16
		-100	4.1	4.7	4.7	0.4	5.45	5.6	16

ECN
Westerduinweg 3 Postbus 1
1755 LE Petten 1755 LG Petten

T 088 515 4949
F 088 515 8338
info@ecn.nl
www.ecn.nl